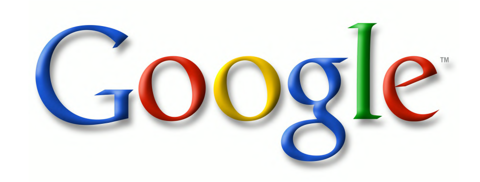


109

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1855.

PARIS.—IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT.

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XLIV.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER

RUE DU JARDINET, N° 12.

1855.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

DU GLUCIUM ET DE SES COMPOSÉS,

PAR M. HENRI DEBRAY.

HISTORIQUE.

En 1797, Vauquelin, analysant l'émeraude de Limoges, y découvrit une terre nouvelle qu'il désigna sous le nom de *glucine*.

On a depuis démontré l'existence de cette terre dans plusieurs espèces minérales, qui sont : le cymophane ou chrysobéryl, la phénakite, les gadolinites, la leucophane et l'helvine.

L'émeraude de Limoges est fort abondante, on peut en retirer jusqu'à 13 pour 100 de son poids de glucine; mais la préparation de cette terre est si longue et si dispendieuse, que les chimistes qui ont voulu en faire l'étude complète en ont été empêchés par le manque de matière.

Aussi les travaux relatifs à la glucine sont-ils peu nombreux et généralement très-restreints.

Berzelius est le premier chimiste qui se soit occupé de la question.

Mais son premier Mémoire (1) ne contient qu'une série de réactions de la glucine. On y chercherait vainement des

(1) *Annales de Schweigger*, tome XV, page 296.

analyses de composés bien définis. On peut même dire que ses recherches ultérieures, dont le résumé fidèle se trouve dans les éditions successives de son *Traité de Chimie*, n'ont aucunement élucidé la question.

Toutefois l'analogie que présente la glucine précipitée de ses dissolutions acides par l'ammoniaque avec l'alumine obtenue dans les mêmes circonstances, l'insolubilité dans les acides de la glucine calcinée, et l'idée reçue que l'alumine pouvait dans certaines espèces minérales être remplacée par la glucine, conduisirent Berzelius à ranger cette base à côté de l'alumine. Ces vues parurent confirmées par la découverte du chlorure de glucium.

Ce corps, qui présente au premier abord des analogies frappantes avec le chlorure d'aluminium, fut obtenu par M. H. Rose, qui appliqua à la glucine la méthode qu'Œrsted avait précédemment employée pour la préparation du chlorure d'aluminium, et qui avait été indiquée par MM. Gay-Lussac et Thenard

Il en fut de même, lorsque en 1827 M. Wöhler isola le glucium (1); le métal ou plutôt la poudre grise obtenue par ce chimiste présentait tous les caractères essentiels des métaux de la seconde section.

En 1840, M. Gmelin (2) et le comte Schoffgotsch (3) publièrent, chacun de leur côté, des observations relatives à la glucine, qui ne modifièrent en rien les idées reçues.

M. Gmelin donnait une méthode de séparation de la glucine et de l'alumine fondée sur la propriété que présente cette terre de se précipiter d'une dissolution alcaline de potasse suffisamment étendue par une ébullition prolongée.

La glucine était ainsi rapprochée du sesquioxyde de chrome.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique* (1828).
(2) *Annales de Poggendorff*, tome IV, page 175.
(3) *Annales de Poggendorff*, tome LV, page 83.

D'après le comte Schoffgotsch, la précipitation de la glucine n'est complète qu'autant que la dissolution potassique est dans un état de dilution particulier. La dissolution retient de la glucine si elle est trop ou trop peu étendue.

D'après le même chimiste, la glucine peut décomposer le carbonate de soude à une haute température, en chassant de l'acide carbonique.

On trouve de plus dans ce travail des analyses de l'hydrate et du carbonate qui se produisent lorsqu'on fait bouillir la dissolution de glucine dans le carbonate d'ammoniaque.

M. Awdejew publia, en 1843 (1), un Mémoire important, qui contenait l'étude de faits opposés aux idées de Berzelius.

Ce chimiste, après avoir vainement essayé de produire le sulfate double de glucine et de potasse analogue à l'alun (ce qui eût été l'une des meilleures preuves en faveur de l'analogie de cette base et de l'alumine), obtint un sel double dans lequel les quantités d'acide sulfurique combinées à la potasse et à la glucine étaient égales.

La même loi de composition fut observée pour le fluorure double de glucium et de potassium.

D'après Berzelius, les formules de ces deux sels devaient être :

$$3\,SO^3KO + 3\,SO^3Gl^2O^3 + 6\,HO,$$
$$3\,Fl\,K + Fl^3Gl^2.$$

Comme on le voit, on arrivait ainsi à des symboles inaccoutumés, tandis qu'en admettant pour la glucine la formule RO des protoxydes, on obtenait les expressions de forme plus simple et plus régulière :

$$SO^3KO + SO^3Gl\,O + 2\,HO,$$
$$Fl\,K + Fl\,Gl.$$

Les considérations minéralogiques donnèrent à M. Aw-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VII, page 155.

dejew de nouveaux arguments en faveur de son hypothèse.

L'examen des cymophanes de l'Oural et de Ceylan démontra que le rapport entre les quantités de glucine et d'alumine était aussi invariable que dans l'émeraude.

L'hypothèse de la substitution des deux bases que l'on avait admise, surtout pour cette espèce, se trouvait alors renversée.

Les analyses de M. Damour (1) sur le cymophane de Haddam le conduisirent au même résultat.

La composition du cymophane ainsi établie par ces chimistes se représentait, d'après Berzelius, par la formule :

$$3\,Al^2O^3,\,Gl^2O^3,$$

et, d'après M. Awdejew, par la formule plus simple

$$Al^2O^3\,Gl\,O.$$

Le cymophane devenait donc un aluminate de glucine analogue aux spinelles par sa composition, mais de forme cristalline différente.

Les analyses d'émeraude faites antérieurement par Berzelius, Scheerer, Gmelin, citées par M. Awdejew, s'accordent parfaitement avec son hypothèse, et la formule de l'émeraude devient

$$3\,Si\,O^3\,Al^2O^3 + Si\,O^3\,Gl\,O.$$

Sans suivre l'auteur dans l'examen des autres minéraux renfermant de la glucine, je me bornerai à dire que pour les mieux connus son hypothèse se trouva suffisamment justifiée.

Ces recherches supposaient évidemment la connaissance du poids atomique de la glucine. M. Awdejew le déduisit de l'analyse du sulfate de glucine et le trouva égal à 158,084.

Après l'hydrogène, le glucium se trouvait de tous les corps celui dont l'équivalent fût le plus léger.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VII, page 172.

Berzelius tira de ce fait une objection, selon lui capitale, contre l'hypothèse de M. Awdejew; admettant toutefois les expériences de ce chimiste, il fixa l'équivalent de la glucine au nombre 197,12, la formule étant représentée par le symbole R^2O^3.

Dans ses belles recherches sur la production des espèces minérales, Ebelmen obtint la glucine cristallisée de la même manière que l'alumine.

Cette observation, très-importante en elle-même, ne me paraît pas cependant un argument très-puissant en faveur de l'hypothèse de Berzelius.

L'oxyde de zinc et l'alumine ont, en effet, la même forme cristalline, et cependant personne n'a songé à rapprocher ces deux oxydes que tant de propriétés chimiques différentes séparent d'une manière si complète.

C'est donc par l'étude des propriétés chimiques de la glucine que l'on peut espérer de décider la question.

J'ai pensé que de nouvelles recherches sur un sujet encore si peu connu ne seraient point sans intérêt, et je présente aujourd'hui les premiers résultats de mon travail.

Je dois avant tout témoigner ici ma reconnaissance à M. H. Sainte-Claire Deville, mon maître, dont les bienveillants conseils m'ont été d'un si utile secours.

Glucium.

Isolé pour la première par M. Wöhler, au moyen de l'action réductrice que le potassium exerce sur le chlorure, ce métal a présenté les caractères suivants :

« Le glucium est une poudre d'un gris foncé, qui a entièrement l'apparence d'un métal précipité en parties très-divisées. Sous le brunissoir, il prend un éclat métallique sombre. Comme à la chaleur violente à laquelle il est réduit il n'éprouve aucune agglomération, on peut penser qu'il doit être très-difficile à fondre. »

J'ai obtenu le glucium sous forme d'un métal blanc, don la densité est de 2,1.

C'est, comme on le voit, le plus léger de tous les métau que ne décomposent point l'eau au-dessous de 100 degrés l'aluminium y compris.

Ce métal peut être forgé et laminé à froid, sans qu'il soi même besoin de le recuire. Sa température de fusion es inférieure à celle de l'argent.

Le glucium de M. Wöhler ne s'oxyde point dans l'air : la température ordinaire; mais au degré de chaleur roug il y brûle avec un grand éclat.

Dans le gaz oxygène, la combustion est plus vive encore

Le métal que j'ai obtenu peut être fondu dans la flamm oxydante du chalumeau, sans jamais présenter le phéno mène d'ignition qui accompagne la combustion du zinc o du fer placés dans les mêmes circonstances.

Je n'ai pu l'enflammer dans une atmosphère d'oxygène pur

Dans ces deux expériences, le métal se recouvre d'un légère couche d'oxyde qui paraît le préserver de toute oxy dation ultérieure.

Action du soufre. — D'après M. Wöhler, « le sulfur de glucium produit, en se formant, une incandescenc presque aussi éclatante qui celle qui a lieu pendant la co bustion de ce métal dans le gaz oxygène. La combina s'effectue aussitôt que le soufre a été séparé par la ch de son mélange avec le glucium, et que le métal se dans une atmosphère de soufre. »

Je n'ai pu reproduire cette expérience avec le m j'ai obtenu. Le glucium fondu est resté inattaqué vapeur de soufre.

Comme M. Fremy, dans ses belles recherches s fures, n'a pu produire le sulfure de glucium, en l'action simultanée du charbon et du sulfure d sur la glucine, il est probable que la glucine, di

cela de l'alumine, ne donne point dans aucun cas de sulfure.

Le zinc est, avec le glucium et l'aluminium, le seul métal qui résiste à l'action directe du soufre; mais on possède des méthodes indirectes qui permettent de sulfurer facilement ce métal.

Chlore. — Le chlore réagit sur le glucium à l'aide d'une douce chaleur; la production du chlorure n'est cependant pas accompagnée du vif dégagement de lumière observé avec le métal de M. Wöhler.

Le glucium devient seulement rouge au milieu d'un courant rapide de chlore.

Iode. — La combinaison s'est surtout bien effectuée au rouge sombre; elle n'a pas paru accompagnée de dégagement de chaleur bien sensible.

A une basse température, l'iode échappe en partie à la réaction, et va former, avec l'iodure, une masse rougeâtre, qui devient même liquide et noirâtre sous l'influence d'une plus grande quantité d'iode.

Silicium. — Le silicium s'unit facilement avec le glucium, et donne un composé dur et cassant, susceptible d'un beau poli. C'est ce corps que l'on obtient toutes les fois que l'on prépare le glucium dans des vases de porcelaine, la silice étant réduite par ce métal. Après plusieurs fusions dans de tels vases, le glucium peut renfermer jusqu'à 20 pour 100 de silicium.

Ces diverses réactions ont été obtenues de la manière suivante :

Le glucium était placé dans une nacelle contenue dans un tube de verre vert.

Le tube, plus ou moins chauffé suivant le besoin de l'expérience, était traversé soit par l'oxygène, le chlore ou par une des vapeurs de soufre ou d'iode entraînées par un courant d'oxyde de carbone ou par un courant d'hydrogène.

Eau. — Le glucium ne décompose point l'eau à la

température de l'ébullition. Il ne la décompose même pas au rouge blanc.

Action des acides. — L'acide chlorhydrique gazeux attaque le glucium à la température d'une faible lampe à alcool.

La réaction est accompagnée de chaleur comme dans le cas de l'action du chlore. Lorsqu'on opère sur du métal contenant du silicium, il se produit en même temps du chlorure de silicium.

L'acide chlorhydrique, même étendu, le dissout facilement, en dégageant de l'hydrogène. Si le métal contient du silicium, celui-ci reste inattaqué et présente alors la forme graphitoïde, indiquée, pour la première fois, par M. H. Sainte-Claire Deville.

L'acide sulfurique, étendu ou concentré, agit de la même manière que l'acide chlorhydrique.

L'acide nitrique, même concentré, est, à la température ordinaire, sans action sur le glucium, qui se dissout avec difficulté dans l'acide nitrique concentré et bouillant.

Inattaquable par l'ammoniaque, il se dissout avec facilité dans la dissolution potassique.

Le métal de M. Wöhler et celui que j'ai obtenu sont caractérisés par des réactions souvent bien différentes.

Quelques-unes des différences observées peuvent s'expliquer par l'état de division plus ou moins grand dans lequel se trouve le métal au moment de la réaction.

On conçoit aisément que dans le chlore le glucium brûle plus facilement, s'il est très-divisé, que lorsqu'il est en globules; mais on ne comprend pas que le glucium divisé brûle énergiquement dans le soufre, lorsque les globules y restent entièrement inattaqués.

L'action si opposée de l'acide nitrique sur les deux substances me paraît tout aussi inexplicable.

Il ne me paraît donc pas improbable d'admettre que le glucium de M. Wöhler n'était point le métal pur. Si l'on

admet, en effet, qu'il renfermait du potassium et du platine, on s'expliquera facilement toutes les propriétés observées par cet habile chimiste.

La différence dans les résultats ne peut être attribuée ici qu'à la différence des méthodes employées pour la préparation du métal.

La méthode de M. Wöhler est trop connue des chimistes pour qu'il soit nécessaire de la rappeler ici; je décrirai donc seulement le procédé que j'ai mis en usage. C'est celui de M. H. Sainte-Claire Deville; il permet de régulariser la décomposition du chlorure, et peut s'effectuer dans des vases non métalliques.

On introduit dans un large tube de verre deux nacelles, contenant l'une du chlorure de glucium, l'autre du sodium privé, par la compression entre deux feuilles de papier, de la plus grande partie de son huile de naphte.

Le tube de verre est placé sur une grille à analyse, il est traversé par un courant d'hydrogène, qui va du chlorure au sodium. L'introduction du métal dans le tube n'a lieu qu'après l'expulsion complète de l'air que celui-ci renfermait.

On chauffe d'abord la partie du tube où se trouve la nacelle de sodium. Ce métal fond et se dépouille des dernières traces d'huile de naphte qu'il renfermait. On chauffe alors le chlorure.

La vapeur du chlorure entraînée par l'hydrogène arrive sur le sodium fondu. On le voit alors se gonfler; sa surface, d'abord lisse et brillante, se recouvre d'aspérités cristallines, formées sans doute par l'alliage des deux métaux. Cette partie de l'opération est accompagnée d'un dégagement de chaleur qui porte au rouge la matière de la nacelle.

Mais bientôt ces aspérités disparaissent sous l'influence d'un courant continu de chlorure, et leur destruction est accompagnée d'un tel dégagement de chaleur, que la nacelle est parfois brisée si elle est en porcelaine.

La matière devient alors extrêmement brillante, et du sel marin fondu est projeté contre les parois supérieures du tube, qui serait infailliblement brisé, si l'on n'avait eu préalablement le soin de le chauffer dans tout son contour.

On juge que l'opération est terminée quand le chlorure de glucium distille au delà de la nacelle.

Il est bien entendu qu'on peut mettre dans le tube plusieurs nacelles contenant du sodium : les phénomènes qui viennent d'être décrits se reproduiraient pour chacune d'elles.

Le tube refroidi, on retire les nacelles à sodium, et l'on trouve, à la place du métal, un plus grand volume (quatre ou cinq fois celui du métal) de matière noirâtre, composée de sel marin et de glucium en paillettes brillantes, et quelquefois même en globules.

Cette masse, détachée rapidement des nacelles, et fondue dans un petit creuset, donne des globules de glucium, que l'on sépare du sel par un simple lavage à l'eau ordinaire.

La réunion des particules métalliques s'effectue facilement, si l'on ajoute à la matière des nacelles du sel marin bien desséché, qui joue alors le rôle de fondant.

Les nacelles et les creusets qui m'ont servi à la préparation du glucium pur étaient façonnés avec un mélange d'alumine et de chaux préalablement calciné à une haute température.

De la glucine.

La glucine a l'aspect d'une poudre blanche, légère, sans odeur ni saveur.

Elle est infusible à la température élevée du chalumeau à éther et oxygène ; elle se volatilise alors à la manière de l'oxyde de zinc et de la magnésie (1).

La chaleur ne durcit pas la glucine comme l'alumine,

---

(1) L'expérience a été faite par M. Gaudin, avec son chalumeau à oxygène et éther.

elle la rend toutefois moins facilement soluble dans les acides.

L'acide sulfurique concentré et bouillant la dissout toujours assez rapidement; mais l'action de l'acide nitrique est d'autant plus lente, que la glucine a été plus fortement calcinée.

La potasse fondue la dissout facilement; elle peut même chasser l'acide carbonique du carbonate de potasse.

Ebelmen a obtenu la glucine cristallisée en prismes hexagonaux, en exposant à une chaleur forte et continue une dissolution de glucine dans l'acide borique fondu.

On peut obtenir des cristaux de glucine, nettement visibles au microscope, par une méthode plus facilement applicable que la précédente, et qui consiste à décomposer le sulfate de glucine en présence du sulfate de potasse.

Le sulfate de glucine ne se décompose qu'à une haute température en présence d'une quantité considérable de sulfate de potasse. On s'explique alors la cristallisation d'une substance formée au sein d'une masse liquide à une haute température.

Les cristaux ainsi obtenus sont séparés du sulfate de potasse par un simple lavage. Ils paraissent avoir la forme des cristaux d'Ebelmen.

La calcination du carbonate double de glucine et d'ammoniaque donne aussi de la glucine cristallisée.

On obtient un hydrate de glucine, en précipitant un sel de cette base par l'ammoniaque.

La présence des sels ammoniacaux n'empêche pas la précipitation.

L'hydrate de glucine récemment préparé ressemble, en tous points, à l'hydrate d'alumine : seulement il absorbe, en séchant à l'air, une quantité notable d'acide carbonique.

Séché à l'abri de l'acide carbonique, il se transforme en une poudre blanche, dont la composition serait, d'après

M. Schoffgotsch,

$$CO^2\,3GlO + 5HO.$$

L'hydrate de glucine perd facilement son eau par la chaleur, et devient alors insoluble dans le carbonate d'ammoniaque.

L'hydrate s'y dissout, au contraire, avec facilité; mais la dissolution est retardée par la présence de l'alumine, et n'est complète, dans ce cas, qu'après une digestion de plusieurs jours.

La potasse dissout l'hydrate de glucine, mais elle la laisse se précipiter par l'ébullition, lorsque la dissolution est convenablement étendue d'eau.

La glucine ainsi obtenue est une poudre dense très-facile à laver.

Si la dissolution est trop concentrée, une partie de la glucine peut rester en dissolution. Il en est de même si la dissolution est trop étendue (1).

Le carbonate de potasse ou de soude peut aussi dissoudre la glucine hydratée.

Il en est de même de l'acide sulfureux et du bisulfite d'ammoniaque.

La glucine, précipitée de quelques-unes de ses dissolutions par l'ammoniaque, est redissoute en totalité par une ébullition prolongée.

J'ai observé ce fait surtout pour l'oxalate et l'acétate de glucine.

Cette propriété, qui appartient aussi à l'alumine, me paraît due à la tendance que ces acides possèdent de former avec l'ammoniaque des bisels susceptibles de dissoudre les bases.

Préparation de la glucine.

On extrait généralement la glucine de l'émeraude de Limoges.

---

(1) SCHAFFGOTSCH, *Annales de Poggendorff*, tome IV, page 183.

Voici le procédé indiqué par Berzelius :

« On pulvérise le béryl dans un mortier de porphyre, puis on lave la poudre par suspension, pour en retirer les parties les plus fines, que l'on fait fondre ensuite dans un creuset en platine avec 3 parties de carbonate potassique. La masse calcinée est dissoute dans l'acide hydrochlorique, on évapore doucement la dissolution jusqu'à siccité, et on dissout le résidu dans l'eau qui laisse la silice.

» La liqueur qui contient du chlorure aluminique et du chlorure glucique est précipitée par l'ammoniaque caustique. On lave bien le précipité, et, sans le sécher, on le fait digérer avec une dissolution de carbonate ammonique, qui dissout la glucine, sans attaquer l'alumine. Mais il faut employer pour cela une très-grande quantité de sel ammonique. On filtre la liqueur et on chasse le carbonate par l'ébullition. Il se précipite une poudre blanche qui est du carbonate glucique. Ce sel, bien lavé et séché, puis calciné au rouge, donne la glucine pure. »

L'attaque du béryl est, comme on le voit, très-difficile par ce procédé. Le boursouflement du mélange de carbonate et d'émeraude au moment de la fusion, qui force à n'employer que de petites quantités de matières, est un obstacle à la préparation de quantités notables de glucine.

Il en est de même pour la potasse et le bisulfate de potasse qui ont été employés dans cette préparation.

L'emploi de la chaux caustique (1) m'a permis de lever cette difficulté, et j'ai pu attaquer facilement plusieurs kilogrammes d'émeraude.

La préparation que je vais décrire n'est, en réalité, qu'une application de la méthode analytique de M. H. Sainte-

(1) M. Berthier a eu le premier l'idée de substituer la chaux à la potasse. Il employait 3 parties de chaux pour 1 partie d'émeraude. J'ai modifié le procédé en diminuant considérablement la quantité de chaux : ce qui m'a permis d'obtenir un mélange plus fusible et donnant, par conséquent, un verre homogène facile à obtenir.

Claire Deville : la marche suivie est tout à fait la même que s'il s'était agi de faire l'analyse de l'émeraude.

L'émeraude pulvérisée (1) est mélangée avec la moitié de son poids de chaux vive en poudre. On fond le mélange, placé dans un creuset de terre, dans un fourneau à vent (2). La température à laquelle s'effectue cette fusion est bien inférieure à celle des essais de fer ; elle peut donc être facilement produite.

Le verre ainsi obtenu, réduit en poudre, est très-attaquable par les acides.

On humecte d'abord le verre pulvérisé avec de l'eau acidulée par l'acide nitrique, de manière à obtenir une bouillie assez épaisse, puis on ajoute de l'acide nitrique concentré, en ayant soin de remuer la masse, qui se transforme, à froid, mais mieux à chaud, en une gelée homogène.

On évapore le produit de l'attaque pour chasser l'excès d'acide, puis on chauffe de manière à décomposer les azotates d'alumine, de glucine et de fer : il est convenable d'élever la température à la fin de l'opération pour qu'une faible portion de l'azotate de chaux soit décomposée.

Cette décomposition des nitrates peut s'effectuer dans une capsule de porcelaine à fond plat, chauffée au bain de sable, ou mieux dans des capsules de fer émaillées que l'on peut manier plus facilement.

Le résultat de cette calcination est composé de silice insoluble, d'alumine, de glucine et de sesquioxyde de fer insolubles dans l'eau, et enfin d'azotate de chaux et d'un peu de chaux.

On le fait bouillir avec de l'eau renfermant du sel ammo-

---

(1) La [illegible] et [illegible] par [illegible] sont tout à fait inutiles.

(2) [illegible] d'émeraude et [illegible] grammes [illegible]

niac. L'azotate de chaux est enlevé rapidement par l'eau, et la chaux décomposant le sel ammoniac se dissout à la longue en dégageant de l'ammoniaque.

Ce dégagement cesse quand toute la chaux est dissoute ; comme il est le plus sûr garant de la non-dissolution de l'alumine et de la glucine, la calcination des nitrates devrait être reprise si le dégagement d'ammoniaque, dans les circonstances qui viennent d'être indiquées, n'avait pas eu lieu.

La chaux dissoute, on décante la liqueur, et on lave (par décantation) le précipité de silice et des terres jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de chaux.

On s'en assure au moyen de l'oxalate d'ammoniaque.

La séparation de la silice et des terres est très-facile : il suffit de reprendre le précipité par l'acide nitrique bouillant pour dissoudre l'alumine, la glucine et le fer, la silice restant complétement insoluble.

Le temps de la durée de la dissolution est d'autant plus long que la calcination a été plus forte ; mais il n'excède jamais quelques heures.

La dissolution des nitrates d'alumine, de glucine et de fer est versée dans une dissolution ammoniacale de carbonate d'ammoniaque du commerce. La précipitation des terres a lieu sans dégagement d'acide carbonique, et la glucine se redissout à la longue dans le carbonate d'ammoniaque.

L'addition de l'ammoniaque a pour but d'empêcher la destruction d'une partie du carbonate d'ammoniaque lors du mélange des dissolutions ; d'ailleurs l'ammoniaque n'empêche nullement la dissolution de la glucine dans le carbonate d'ammoniaque.

Cette dissolution ne doit être considérée comme complète qu'après plusieurs jours (sept ou huit) de digestion.

Comme le carbonate d'ammoniaque peut dissoudre un peu de fer, il convient d'ajouter à la dissolution ammonia-

calc quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque qui le précipite totalement.

La liqueur filtrée est distillée dans une cornue de verre munie d'un récipient constamment refroidi ; le carbonate d'ammoniaque se condense dans ce récipient, tandis que la glucine, précipitée à l'état de carbonate par l'ébullition de la liqueur, reste dans la cornue avec une dissolution d'azotate d'ammoniaque.

Le carbonate de glucine que l'on obtient ainsi est une poudre blanche assez dense, très-facile à filtrer et à laver ; on le recueille sur un filtre.

Le carbonate d'ammoniaque distillé sert aux opérations suivantes.

Le carbonate de glucine permet d'obtenir les autres composés du glucium ; une simple calcination le transforme en glucine.

M. Berthier a indiqué une méthode de séparation de l'alumine et de la glucine, qui consiste à délayer les terres bien lavées dans de l'eau, où l'on fait passer un courant d'acide sulfureux. Leur dissolution dans cet acide est complète. On fait alors bouillir la liqueur tant qu'il se dégage de l'acide sulfureux. Il se précipite un sous-sulfite d'alumine dense, facile à laver, tandis que la glucine reste en dissolution.

Cette méthode, facile en apparence à exécuter, ne m'a pas donné de bons résultats : dans certains essais, la glucine a été presque totalement précipitée avec l'alumine.

La méthode de Gmelin, d'un emploi si délicat dans l'analyse, ne peut pas être utilisée pour la préparation de la glucine.

Je donnerai plus loin un procédé de séparation qui permet d'obtenir la glucine plus rapidement que par le carbonate, mais toutefois dans un état de pureté moins grand, et que j'ai employé avec avantage pour la préparation des sels de glucine.

Quelle que soit d'ailleurs la méthode de séparation de l'alumine et de la glucine employée, la préparation de la glucine n'en reste pas moins une opération longue et pénible.

La série des opérations à effectuer pour obtenir la dissociation des éléments de l'émeraude constitue surtout la principale difficulté.

Du chlorure de glucium.

On obtient ce corps en cristaux blancs qui sont déliquescents et fument à l'air; ils sont solubles dans l'eau, sans résidu.

Le chlorure de glucium fond sous l'influence de la chaleur, et se volatilise à une température voisine du rouge sombre.

Il est notablement moins volatil que le chlorure d'aluminium.

Depuis les recherches récentes de M. H. Sainte-Claire Deville, on sait que le chlorure d'aluminium peut se combiner avec quelques protochlorures pour former une série de composés, fusibles à une basse température, volatils au rouge sans altération, et dont la composition se représente par la formule

$$Cl^3 Al^2 + Cl M.$$

Ce sont des spinelles chlorés.

Ces composés s'obtiennent avec facilité; il suffit, en effet, de mélanger du chlorure d'aluminium avec la moitié de son poids de sel marin pour obtenir le composé de sodium de cette série.

Une simple distillation le donne pur.

J'ai essayé de produire de semblables corps avec le chlorure de glucium.

Je l'ai mélangé avec du sel marin dans la proportion nécessaire pour former le composé correspondant à la for-

mule

$$Cl^3 Gl^2 + Cl Na;$$

mais ces deux corps se sont nettement séparés sous l'influence de la chaleur.

On ne réussit pas davantage lorsqu'on veut produire le composé $Cl^3 Al^2 + Cl Gl$, en opérant comme pour le précédent.

Le chlorure du glucium est très-soluble dans l'eau. Pour l'obtenir cristallisé par voie humide, on est obligé d'évaporer le liquide sous une cloche renfermant de l'acide sulfurique. La présence d'un excès d'acide chlorhydrique favorise la cristallisation.

Le chlorure de glucium ainsi obtenu est hydraté, et sa formule, d'après M. Awdejew, est

$$Cl Gl + 4 HO.$$

Le chlorure hydraté de glucium se décompose sous l'influence de la chaleur en acide chlorhydrique et en glucine.

On prépare le chlorure de glucium comme le chlorure d'aluminium.

La glucine est mélangée avec la moitié de son poids de charbon en poudre fine; on y ajoute ensuite de l'huile, de manière à former une pâte épaisse, que l'on calcine à l'abri du contact de l'air dans un creuset de terre.

La matière ainsi obtenue est introduite en morceaux ou en poudre dans un tube de porcelaine placé dans un fourneau à réverbère.

Ce tube communique par l'une de ses extrémités avec un appareil pouvant donner du chlore sec; son autre extrémité est munie d'une allonge effilée qui sert surtout à empêcher l'entrée de l'air dans l'appareil.

Le tube chauffé graduellement est porté au rouge: l'eau hygrométrique absorbée par le mélange est chassée dans l'allonge.

On fait alors dégager le chlore qui, traversant le mélange, produit de l'oxyde de carbone et du chlorure de glucium.

Celui-ci se condense en masse compacte dans la partie du tube voisine du fourneau. La quantité de matière entraînée par l'oxyde de carbone et qui va se condenser dans l'allonge est insignifiante.

On peut enflammer l'oxyde de carbone à l'extrémité de l'allonge; c'est le moyen le plus sûr de s'en débarrasser.

On peut remplacer le chlore dans cette réaction par l'acide chlorhydrique gazeux.

Les produits de la réaction sont du chlorure de glucium, de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène; on peut même, de cette manière, obtenir le chlorure exempt de fer, lors même que la glucine en contiendrait à l'état d'oxyde. Mais l'emploi du chlore est beaucoup plus commode, de sorte que cette réaction n'a qu'un intérêt théorique.

Il n'est point absolument nécessaire de dessécher le chlore, puisque, à la température de l'opération, l'eau serait décomposée par le charbon et par le chlore en oxyde de carbone et acide hydrochlorique réagissant comme le chlore sec; mais il vaut mieux néanmoins opérer avec du chlore sec, pour ne pas trop priver le mélange du charbon qu'il renferme.

On peut obtenir le chlorure de glucium en faisant passer du chlore sur un mélange d'émeraude finement pulvérisée et de charbon.

Ce mélange doit être préparé comme celui de glucine et de charbon.

On opère alors dans une cornue de grès tubulée, dont le col traverse le fond d'un creuset en terre où viendra se condenser le chlorure.

Ce creuset est fermé par un entonnoir, dont la douille débouche dans une allonge qui conduit les gaz dans une cheminée.

Les produits de la réaction sont de l'oxyde de carbone, des chlorures de silicium, d'aluminium et de glucium. Le dernier se condense seul dans le creuset, dont la température s'élève considérablement pendant le cours de l'opération. On en retrouve en outre contre les parois de l'entonnoir et dans l'allonge; mais alors il est mélangé avec tout le chlorure d'aluminium et un peu de chlorure de silicium.

Le chlorure de glucium ainsi obtenu, distillé une seule fois, est parfaitement pur.

On peut extraire la glucine du mélange des deux chlorures en les dissolvant dans l'eau et évaporant à siccité, afin de rendre insoluble la silice du chlorure de silicium qui les imprègne, et de décomposer les chlorures.

On dissout les oxydes dans l'acide nitrique, et l'on traite la solution des nitrates comme il a été dit plus haut.

Cette préparation permet d'obtenir bien plus rapidement le métal; elle constitue en outre le moyen le plus facile de dissocier les éléments de l'émeraude.

Iodure de glucium.

L'iodure présente tous les caractères essentiels du chlorure, seulement il est un peu moins volatil.

Ce corps est facilement décomposé par l'oxygène, qui en dégage l'iode et le transforme en glucine.

Cette réaction se produit à la température d'une lampe à alcool.

L'affinité de l'iode pour le glucium n'est donc pas bien considérable.

Fluorure de glucium.

Le glucium peut se combiner avec le fluor; on connaît une combinaison analysée par M. Awdejew, et dont la formule est

$$\text{Fl Gl} + \text{Fl K}.$$

Ce composé se produit en versant une dissolution de

fluorure de potassium dans un sel de glucine. Ce corps, très-peu soluble à froid, se dépose sous forme d'écailles brillantes.

Sulfate de glucine.

Ce sel est blanc, sa saveur est acide et légèrement sucrée. Il cristallise en gros octaèdres qui dérivent du prisme droit à base carrée.

Inaltérable à l'air à la température ordinaire, il s'effleurit dans un air sec et chaud.

La chaleur le fond d'abord dans son eaude cristallisation, puis elle le décompose au rouge sombre en acide sulfureux, en oxygène et en glucine.

L'eau en dissout, à la température de 14 degrés, environ son propre poids. Une dissolution saturée de sulfate de glucyne, à cette température, contenait $6^{gr},714$ d'eau et $6^{gr},338$ de sulfate cristallisé.

Sa solubilité augmente avec la température, et l'eau bouillante peut en dissoudre une quantité illimitée.

L'acide sulfurique rend le sel moins soluble à froid; il en est de même de l'alcool, qui le dissout néanmoins en proportion notable quand il n'est pas absolu.

Le sulfate de glucine cède, dans beaucoup de cas, une partie de son acide avec une grande facilité.

On peut en effet obtenir des sels basiques de glucine en dissolvant des quantités considérables de glucine ou de carbonate de glucine dans le sulfate ordinaire. Ces sels sont solubles du moins en dissolution concentrée.

Berzelius a montré que l'on pouvait obtenir ainsi un sulfate tribasique de glucine en dissolvant du carbonate de glucine dans une dissolution concentrée du sulfate. On arrête l'opération quand il ne se dégage plus de gaz carbonique.

La liqueur filtrée et évaporée donne pour résidu une masse gommeuse.

Ce sulfate étendu d'une grande quantité d'eau laisse précipiter de la glucine et se transforme en sulfate bibasique aussi incristallisable.

D'après Berzelius, le précipité formé dans cette circonstance serait un sulfate sexbasique; mais j'ai observé que le précipité suffisamment lavé ne contenait pas sensiblement d'acide sulfurique.

Le sulfate de glucine peut aussi décomposer le carbonate de baryte. A froid, la moitié seulement de l'acide se précipite si la dissolution est étendue, et il se forme du sulfate bibasique de glucine; mais, à chaud, la précipitation est complète.

L'action du sulfate de glucine sur le zinc offre quelque intérêt. Le sulfate de glucine dissout le zinc en dégageant de l'hydrogène qui brûle avec une flamme bleuâtre remarquable. Si la dissolution est étendue, il se produit un sulfate bibasique de glucine et de sulfate de zinc. Mais si la dissolution est concentrée, il peut se former par une longue ébullition un sulfate plus basique de glucine, décomposable par l'addition de l'eau.

Le sulfate d'alumine, dans les mêmes circonstances, dégage de l'hydrogène, et se transforme en sulfate de zinc et en sous-sulfate d'alumine insoluble. Ce sous-sulfate est très-dense et facile à laver.

J'ai déduit de ces deux réactions le procédé de séparation de l'alumine et de la glucine dont j'ai parlé précédemment.

Le mélange des deux terres est dissous dans l'acide sulfurique. On ajoute à la liqueur étendue de l'ammoniaque par petites portions : il se produit un précipité qui se redissout à l'aide de la chaleur; on cesse quand le précipité devient persistant.

On fait alors bouillir, en présence du zinc, en ayant soin d'ajouter de l'eau à mesure qu'elle s'évapore. L'alumine se précipite à l'état de sous-sulfate, et la glucine reste en dissolution avec le sulfate de zinc formé.

On filtre de temps en temps une portion de la liqueur, que l'on fait bouillir séparément avec du zinc.

L'opération est terminée quand il n'y a plus de précipitation.

Au bout de quelques heures d'ébullition, la presque totalité de l'alumine est séparée; mais les dernières portions se précipitent plus difficilement.

On peut alors laisser la liqueur essayée par le zinc en contact avec ce métal pendant vingt-quatre heures, la précipitation est complète au bout de ce temps.

La dissolution de glucine et de zinc est formée de sulfate bibasique de glucine et de sulfate de zinc. En y faisant passer un courant d'acide sulfhydrique, on précipite le zinc. On s'assure d'ailleurs de son élimination complète en ajoutant de l'acétate de soude à la liqueur.

La glucine précipitée par l'ammoniaque est lavée, puis redissoute dans l'acide sulfurique : on obtient du sulfate de glucine qu'une nouvelle cristallisation a toujours donnée parfaitement pur. Cette méthode, qui réussit si bien pour la préparation du sulfate de glucine, ne peut être employée comme moyen analytique.

Le zinc chimiquement pur ne réagit en effet qu'avec une difficulté extrême sur les dissolutions des sulfates; plusieurs jours d'ébullition en présence de ce métal n'ont pas suffi pour précipiter complétement l'alumine d'une dissolution d'alun parfaitement pur (1).

---

(1) Il y a déjà plus de deux ans que j'avais essayé l'action du zinc sur quelques dissolutions métalliques.

En opérant sur l'alun de chrome, j'avais obtenu le sulfate de protoxyde de chrome, qui m'avait permis de préparer l'acétate de protoxyde de chrome avec facilité.

Ce résultat, que j'avais fait connaître à plusieurs personnes, a été indiqué par M. Deville dans les leçons qu'il a faites à la Sorbonne en 1852; l'expérience fut même répétée dans son Cours.

Désirant compléter mes recherches, je ne leur donnai point d'autre publicité.

M. Lœwel, qui les ignorait certainement, a observé les mêmes faits, et le

On obtient le sulfate de glucine en dissolvant le carbonate de glucine dans de l'acide sulfurique étendu.

La liqueur évaporée laisse déposer le sel par le refroidissement. Il est essentiel de conserver à la liqueur une acidité marquée, le sel cristallise plus facilement, et, de plus, si l'on dissolvait du carbonate de glucine jusqu'à cessation du dégagement d'acide carbonique, on obtiendrait, comme il a été dit plus haut, un sulfate basique incristallisable.

La composition de ce sel a été déterminée par M. Awdejew, qui lui a trouvé la formule

$$SO^3 Gl O + 4 HO.$$

J'ai vérifié l'exactitude de cette formule par la méthode suivante, qui peut être employée pour l'analyse de plusieurs sulfates.

On pulvérise une certaine quantité du sel. Une partie, calcinée dans un creuset de platine, donne pour résidu la glucine qu'il renfermait. Une autre partie est dissoute et évaporée en présence d'un poids déterminé de chaux. Le mélange évaporé et calciné donne immédiatement, par soustraction, le poids de l'eau contenue dans le sulfate.

On déduit la quantité d'acide sulfurique de l'augmentation du poids de la chaux, dont on retranche la quantité de glucine contenue dans le sel.

Pour obtenir la chaux caustique, on calcine à la lampe du carbonate de chaux pur. Le poids de cette chaux connu, on l'éteint avec précaution dans le creuset qui la renferme, puis on y ajoute la dissolution du sulfate de glucine. Si la chaux est en excès suffisant, l'évaporation et la calcination feront partir l'eau seule, et l'acide sulfurique sera complétement retenu.

La substitution de la chaux à l'oxyde de plomb, ordinai-

---

détail de ses expériences se trouve consigné dans un Mémoire intéressant, inséré dans les *Annales de Physique* de l'année 1853.

rement employée pour ces analyses, présente des avantages. L'oxyde de plomb peut s'oxyder ou se désoxyder avec facilité pendant la calcination, ce qui laisse toujours un doute sur le poids trouvé; de plus, l'opération avec la chaux peut se faire dans des vases de platine sans aucun danger.

Sulfate double de glucine et de potasse.

Ce sel a été découvert par M. Awdejew. Il l'obtient en croûtes cristallines en faisant évaporer une dissolution contenant 15 parties de sulfate de glucine pour 14 parties de sulfate de potasse.

On arrête la concentration quand la liqueur devient trouble. Au bout de quelques jours, elle laisse déposer le sel, qu'on purifie par cristallisation.

Je l'ai obtenu en poudre cristalline en ajoutant à la dissolution concentrée des deux sulfates de l'acide sulfurique, qui a immédiatement précipité le sel.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide; beaucoup plus soluble, quoique lentement, dans l'eau chaude.

La chaleur lui fait perdre d'abord son eau de cristallisation, puis le décompose en totalité en glucine et en sulfate de potasse, si elle est suffisamment forte et prolongée.

La composition de ce sel est représentée par la formule

$$SO^3KO + SO^3GlO + 2HO.$$

Carbonate de glucine.

La glucine est soluble dans le carbonate d'ammoniaque. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, il se dégage d'abord du carbonate d'ammoniaque, puis la liqueur se trouble, et il se dépose un carbonate de glucine pulvérulent dont la composition est représentée par la formule

$$CO^2\,3GlO + 5HO.$$

Mais si l'on arrête l'ébullition au moment où le trouble apparaît et qu'on filtre la liqueur, on obtient une dissolu-

tion d'un carbonate double de glucine et d'ammoniaque, sans excès de carbonate d'ammoniaque.

Cette dissolution, additionnée d'alcool jusqu'à ce qu'elle se trouble, laisse déposer à la longue des cristaux limpides du carbonate double en question.

Carbonate double de glucine et d'ammoniaque.

Ce sel est blanc, très-soluble dans l'eau froide; il se décompose avec facilité dans l'eau chaude en dégageant du carbonate d'ammoniaque. Il donne pour résidu le carbonate ordinaire.

Il est beaucoup moins soluble dans l'alcool étendu; à peu près insoluble dans l'alcool absolu.

La chaleur le décompose avec facilité, et l'on obtient pour résidu de la glucine en poudre cristalline.

Quoique ce sel ne répande pas sensiblement d'odeur ammoniacale, il se décompose cependant à la longue en perdant son éclat.

Aussi faut-il l'analyser lorsqu'il vient d'être préparé.

L'analyse de ce sel a été faite dans l'appareil employé par M. H. Sainte-Claire Deville pour ses analyses des carbonates doubles ammoniacaux. Sans décrire cet appareil, je rappellerai seulement que l'eau et l'ammoniaque, dégagées du sel par la chaleur, sont reçues dans un système de deux tubes contenant, l'un de l'acide sulfurique étendu, et l'autre de la ponce imbibée d'acide sulfurique; que l'acide carbonique est absorbé dans un tube contenant de la potasse; et qu'enfin la glucine, restant dans la nacelle où s'opère la décomposition du sel, est pesée après l'opération.

1°. On a pesé 729 milligrammes de carbonate double qui ont donné :

Glucine	141
Eau et ammoniaque	230
Acide carbonique	348
Perte	10

Le dosage de la liqueur acide a donné :

Ammoniaque... 206 Eau par différence. . 24

2°. On a pesé 530 milligrammes de matière qui ont donné :

Glucine..............	101
Eau et ammoniaque.....	163
Acide carbonique.......	258
Perte...............	8

Le dosage de la liqueur acide a donné :

Ammoniaque... 153 Eau par différence... 10

Ces analyses donnent en centièmes :

	I.	II.
GlO........	19,3	19,0
CO^2.........	47,7	48,7
AzH^4O......	28,2	28,8
HO.........	3,3	1,8

Elles paraissent correspondre à la formule

$$3\,CO^2\,4\,GlO,\ HO + 3\,CO^2\,AzH^4\,O,$$

qui donne, en admettant l'équivalent de la glucine de M. Awdejew :

	Calculé.
GlO................	18,8
CO^2.................	49,0
AzH^4O.............	28,7
HO.................	3,5

La perte assez notable que l'on a observée dans ces analyses provient de l'alcool contenu dans les cristaux ; la décomposition du sel a toujours été accompagnée de production de vapeurs blanches qui traversaient l'acide sulfurique sans être absorbées.

Il ne serait pas impossible qu'une petite quantité d'eau eût même été décomposée par les éléments de l'alcool sous l'influence de la chaleur.

En tous cas, les rapports des nombres d'équivalents admis dans la formule s'accordent d'une manière très-satisfaisante avec les analyses.

Carbonate double de glucine et de potasse.

Lorsqu'on fait digérer pendant quelque temps la glucine en excès dans une dissolution de carbonate de potasse, on obtient une liqueur qui, additionnée d'alcool jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler, laisse déposer à la longue de petits cristaux de carbonate double de glucine et de potasse.

Ce sel, très-soluble dans l'eau froide, se décompose à l'ébullition en laissant déposer le carbonate ordinaire de glucine. Il absorbe facilement l'humidité de l'air; aussi est-il très-difficile à dessécher.

La chaleur le décompose en carbonate de potasse, glucine, acide carbonique et eau.

La température de décomposition est d'ailleurs insuffisante pour permettre à la glucine de réagir sur le carbonate de potasse, de sorte que l'analyse de ce composé est fort simple.

L'appareil de M. Deville a encore été employé dans cette circonstance.

L'analyse a conduit aux mêmes rapports entre la potasse, l'acide carbonique et la glucine que pour le carbonate ammoniacal de glucine; la formule de ce composé est donc la suivante, en ne tenant pas compte de l'eau :

$$3\,CO^2\,4\,Gl\,O + 3\,CO^2\,KO.$$

Il est difficile d'obtenir ce sel à l'état de pureté. On n'en obtient d'ailleurs que de petites quantités, sans forme cristalline bien définie.

Aussi je ne donne la formule précédente que parce qu'elle est la même que celle du carbonate ammoniacal, et qu'elle s'adapte d'ailleurs assez bien aux nombres trouvés dans l'analyse.

Les rapports des quantités d'acide carbonique, de carbonate de potasse et de glucine trouvées, sont exprimés par les nombres

	89	87	128
ou sensiblement			
	3	3	4

Des oxalates de glucine.

L'acide oxalique dissout facilement le carbonate de glucine, mais sans jamais donner de composés cristallisés.

Mais l'oxalate de glucine produit, en se combinant avec les oxalates de potasse et d'ammoniaque, des composés bien cristallisés et de composition très-simple.

Les formules de ces composés sont :

$$C^2O^3KO + C^2O^3GlO;$$
$$C^2O^3AzH^4O + C^2O^3GlO.$$

Oxalate de glucine et de potasse.

Ce sel est blanc, peu soluble à froid. La chaleur le fait d'abord décrépiter avec violence, puis le décompose au contact de l'air en carbonate de potasse et en glucine. Il ne se produit point d'eau.

Ce sel s'obtient en dissolvant le carbonate de glucine dans le bioxalate de potasse. La réaction s'opère à froid, elle est terminée quand il ne se dégage plus d'acide carbonique.

Si l'on opérait à chaud, on pourrait dissoudre une grande quantité de glucine, mais alors le sel formé serait basique et incristallisable.

L'analyse de ce sel a été faite d'abord en le calcinant dans un double creuset de platine.

La glucine séparée du carbonate de potasse par l'eau a été pesée.

Le carbonate de potasse dissous dans l'acide chlorhydrique ne contenait pas de glucine, puisque l'ammoniaque n'y a déterminé aucun trouble.

La liqueur évaporée a donné un résidu de chlorure de potassium, dont le poids a permis de calculer la potasse contenue dans le sel.

Voici les résultats de cette analyse :

On a pris 1080 d'oxalate double, d'où l'on a tiré 105 milligrammes de glucine et 601 milligrammes de chlorure de potassium.

	Trouvé.	Calculé.
GlO......	9,8	9,5
KO.......	35,7	35,7

Dans une autre analyse, on a traité l'oxalate double par l'ammoniaque. La liqueur filtrée, ayant été portée à l'ébullition pour chasser l'ammoniaque, a été précipitée par le chlorure de calcium.

La glucine recueillie sur le filtre, puis calcinée, a été pesée.

L'oxalate de chaux filtré a été aussi calciné; on a déduit la quantité d'acide oxalique précipitée du poids de chaux trouvé.

1449 milligrammes de matière ont été précipités par l'ammoniaque, ils ont donné 143 milligrammes de glucine.

La liqueur filtrée et bouillie, précipitée par le chlorure de chaux, a donné un précipité, qui, calciné, pesait 603 milligrammes; d'où $C^2O^3 = 790$.

On en déduit :

	Trouvé.	Calculé.
C^2O^3......	54,5	54,6
GlO......	9,8	9,5

On doit avoir soin de filtrer le précipité de glucine lorsque la liqueur est encore ammoniacale; si l'on voulait chasser l'excès de ce réactif en présence de la glucine, il finirait par la redissoudre tout entière comme je l'ai indiqué déjà.

Mais on peut toujours faire bouillir la liqueur filtrée, et en chasser complétement l'ammoniaque. On risque bien,

à la vérité, de produire une petite quantité de bioxalate d'ammoniaque, mais la précipitation de l'oxalate de chaux n'en est pas moins complète dans une liqueur étendue.

Oxalate double de glucine et d'ammoniaque.

L'oxalate double de glucine et d'ammoniaque donne des cristaux incolores qui appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit (1).

On l'obtient quelquefois en cristaux tabulaires, dont les faces arrondies ne permettent aucune mesure précise. On le prépare au moyen du bioxalate d'ammoniaque et du carbonate de glucium.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, il est beaucoup plus soluble à chaud.

La chaleur le fait décrépiter avec violence, puis le décompose. Pour déterminer la composition de ce sel, j'en ai fait bouillir, dans un matras, un poids connu avec de l'acide nitrique concentré qui, détruisant l'acide oxalique, a transformé la matière en azotates de glucine et d'ammoniaque. La réaction est accompagnée d'un dégagement considérable d'acide carbonique et de vapeurs nitreuses.

La dissolution des azotates évaporée, puis calcinée dans un creuset de platine, a donné pour résidu la glucine.

I. 1240 milligrammes de matière ont donné 143 de glucine, soit 11,5 pour 100.

II. 1191 milligrammes de matière ont donné 133 de glucine, soit 11,2 pour 100.

---

(1) Ebelmen avait produit des oxalates doubles de glucine, de potasse ou d'ammoniaque. Leur composition était inconnue à M. de Senarmont, qui m'a appris ce fait quand je lui montrai mes sels.

Il paraît que les sels d'Ébelmen offraient des particularités de forme que je n'ai pas observées jusqu'ici.

Comme je compte revenir sur ce sujet en continuant l'examen des sels de glucine, je n'insisterai pas pour le moment sur leur forme cristalline.

III. 1028 milligrammes de matière ont donné 120 de glucine, soit 11,6 pour 100.

La moyenne de ces expériences est 11,4 pour 100.

La calcination du sel dans un creuset est accompagnée de projection de matière, qui rend trop incertain le résultat de l'expérience. Je n'ai donc pu y avoir recours.

L'analyse organique d'une certaine quantité de matière m'a permis de connaître la quantité d'acide carbonique et d'eau qu'elle était capable de donner en brûlant.

I. 600 milligrammes de matière ont donné 200 milligrammes d'eau et 477 milligrammes d'acide carbonique.

II. 603 milligrammes de matière ont donné 202 milligrammes d'eau et 478 milligrammes d'acide carbonique.

III. 600 milligrammes de matière ont donné 195 milligrammes d'eau et 477 milligrammes d'acide carbonique.

Ces analyses donnent en centièmes :

	I.	II.	III.	Moyenne.
HO....	33,5	33,5	32,5	33,00
CO^2....	79,5	79,3	79,5	79,45

Ces analyses s'accordent parfaitement avec la formule

$$C^2O^3 \, gl \, O + C^2O^3 . Az \, H^4O.$$

Cette formule donne :

HO...........	32,5
CO^2..........	79,5
GlO..........	11,4

si l'on admet l'équivalent de M. Awdejew. On peut aussi se servir des nombres ci-dessus pour déterminer cet équivalent. Les quantités d'acide carbonique trouvées dans les trois expériences sont en effet très-sensiblement les mêmes ; il en est de même des quantités de glucine.

L'équivalent de l'acide carbonique ayant été fixé avec une grande précision par les expériences de MM. Dumas et

Stass au nombre 22, on en déduit facilement la proportion :

$$79,45 : 88 :: 11,4 : x,$$

88 représente 4 équivalents d'acide carbonique; x équivalent de la glucine 12,61 (1).

L'équivalent du glucium serait 4,61, ou sensiblement le tiers de celui de l'aluminium, qui est représenté par le nombre 14.

Conclusions.

De ces recherches, il résulte que :

1°. Le glucium doit être rangé à côté de l'aluminium.

Ces corps intermédiaires entre les métaux précieux et les métaux ordinaires, tels que le fer, jouissent des propriétés suivantes :

Inaltérables à l'air à froid ou à chaud; ne décomposant pas l'eau au rouge blanc. Inattaquables par le soufre, l'acide sulfhydrique et les sulfures alcalins.

Inattaquables à froid par l'acide azotique concentré, difficilement attaquables à chaud.

Facilement solubles dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus.

2°. La glucine ne peut être rapprochée de l'alumine.

J'ai dit que les raisons qui avaient conduit Berzelius à admettre son hypothèse, étaient tirées de la ressemblance de la glucine et de l'alumine à l'état d'hydrates, de la volatilité des chlorures, et enfin du remplacement mutuel des deux oxydes dans les minéraux.

Ce dernier point a été parfaitement élucidé par M. Awdejew. Ses analyses et celle de M. Damour, qui établissent rigoureusement la composition de diverses provenances du cymophane, conduisent à une formule invariable.

Les analyses de l'émeraude conduisent également à nier un pareil remplacement.

---

(1) Nombre à peine différent de celui de M. Awdejew, 12,64, ou 158,048.

J'examinerai donc principalement les deux autres points.

L'alumine et la glucine se précipitent, à la vérité, dans les mêmes circonstances, avec le même aspect, mais la ressemblance ne va pas plus loin.

La glucine séchée à l'air en absorbe l'acide carbonique, avec lequel elle forme un carbonate.

L'existence d'un carbonate double, aussi bien cristallisé et défini que le carbonate ammoniacal de glucine, constitue une différence profonde entre cette terre et l'alumine.

La glucine cristallisée a la même forme que l'alumine; c'est là un fait isolé, qui n'aurait d'importance que si les propriétés chimiques des deux oxydes étaient analogues.

Ces deux oxydes diffèrent, au contraire, soit dans leur manière de se comporter au feu, soit vis-à-vis des bases.

La glucine, comme je l'ai dit, se volatilise sans se fondre à la manière de la magnésie, tandis que l'alumine placée dans les mêmes circonstances entre en fusion.

Elle ne peut être fondue avec la chaux comme l'alumine : il faut pour obtenir sa fusion ajouter un corps jouant le rôle d'acide, comme la silice ou l'alumine.

La glucine, dans ces circonstances, se rapproche encore de la magnésie.

Le chlorure de glucium peut aussi présenter au premier abord une grande ressemblance avec le chlorure d'aluminium; mais l'étude des propriétés de ce corps détruit bientôt ce rapprochement.

Le chlorure de glucium est moins volatil que le chlorure d'aluminium. La séparation de ces deux corps dans l'opération de l'attaque de l'émeraude par le chlore en est la preuve.

On peut affirmer que le chlorure de glucium se rapproche plus, sous le rapport de la volatilité, du protochlure de fer que du chlorure d'aluminium.

Sa volatilité est sensiblement la même que celle du protochlure de zinc.

Le chlorure d'aluminium forme, comme on le sait, avec les chlorures alcalins des spinelles chlorés; le chlorure de glucium ne produit rien de semblable.

Cette différence n'est certainement pas sans importance. A ces diverses raisons on peut en ajouter une autre, tirée de l'examen des sels de glucine.

Dans l'hypothèse de Berzelius, les formules des sels connus seraient :

$3\,SO^3\,Gl^2O^3 + 3\,SO^3\,KO$ }
$Fl^3\,Gl^2 + 3\,Fl\,K$ } M. Awdejew.
$3\,C^2O^3\,Gl^2O^3 + 3\,C^2O^3KO$;
$3\,C^2O^3\,Gl^3O^3 + 3\,C^2O^3\,Az\,H^4O$;
$9\,CO^2\,4\,Gl^2O^3,\ 9\,(CO^2\,Az\,H^4\,O) + 3\,HO$;

tandis que dans l'hypothèse de M. Awdejew les formules deviennent :

$SO^3Gl\,O + SO^3KO$;
$Fl\,Gl + Fl\,K$;
$C^2O^3Gl\,O + C^2O^3\,Az\,H^4O$;
$C^2O^3\,Gl\,O + C^2O^3KO$;
$3\,CO^2\,4\,Gl\,O + 3\,CO^2Az\,H^4O + HO$.

La simplicité de ces derniers mérite bien d'être prise en sérieuse considération, et rendent la formule R^2O^3 vraiment inadmissible.

Mais si l'on admet pour la glucine le symbole (RO), il faudrait se garder de croire qu'on y soit conduit par des analogies réelles existant entre la glucine et les oxydes de cette forme.

Dans aucun cas, la glucine n'est isomorphe avec la magnésie ou la chaux.

Le cymophane peut être représenté par la formule générale des spinelles Al^2O^3GlO; mais la dissemblance des formes cristallines ne permet pas de le ranger dans cette classe de corps.

L'émeraude diffère complétement par sa cristallisation

des silicates de même composition, dont la formule générale est :

$$\dddot{Si}^3 \ddot{M} + \dddot{Si} \dot{M}.$$

On ne trouve pas plus d'analogie lorsque l'on compare : 1° le sulfate double de glucine et de potasse avec les sulfates doubles de chaux ou de magnésie et de potasse ; 2° les oxalates de glucine avec les oxalates de magnésie ; 3° le carbonate double de glucine avec les carbonates doubles des protoxydes de magnésie, de zinc, etc.

La seule raison qui puisse faire adopter cette hypothèse est donc tirée de la simplicité des formules auxquelles elle conduit ; nous l'avons adoptée, parce qu'il n'y a pas plus de raison pour admettre tout autre symbole, tel que R^2O, R^2O^2, pour représenter la glucine.

Mais la glucine devra être considérée comme sans analogue pour l'instant dans la classe des protoxydes ; il serait peut-être convenable de la considérer comme formant un intermédiaire entre les sesquioxydes et les protoxydes ; car si elle ne possède point les caractères nets et précis des oxydes de ces deux classes, on ne peut nier cependant qu'elle ait des ressemblances secondaires avec l'alumine et le sesquioxyde de chrome d'une part, et les protoxydes de l'autre.

Cette hypothèse n'a rien d'insolite, et dans l'état actuel de la science on pourrait citer d'autres faits conduisant aux mêmes conséquences.

Ainsi, si l'on considère le rôle que joue la chaux dans les minéraux ou dans ses composés artificiels, on sera conduit à admettre, pour cet oxyde, tantôt la formule RO des oxydes magnésiens, tantôt la formule des oxydes alcalins, qui serait, d'après M. Regnault, représentée par le symbole R^2O.

Je n'attache point d'ailleurs à cette idée plus d'importance qu'elle n'en mérite pour l'instant.

Pour arriver à une conclusion sérieuse, il faudrait connaître sans doute des corps présentant avec la glucine et les oxydes connus des analogies plus tranchées que celles qu'on observe entre cette base et ces oxydes.

L'étude des métaux rares apportera certainement de nouveaux éléments à une question que je ne puis qu'effleurer en ce moment.

DÉCOUVERTE

De l'existence du pouvoir rotatoire, dans plusieurs corps cristallisés, du système cubique ou régulier, qui l'exercent en des sens divers, avec une égale intensité dans toutes les directions, sans le posséder moléculairement;

PAR M. LE Dr HERMANN MARBACH (de Breslau).

Communiqué par **M. BIOT**.

La découverte dont j'ai aujourd'hui l'heureuse occasion d'entretenir l'Académie, offre un nouvel exemple de cette vérité si féconde, et si fréquemment méconnue, que les diverses sciences expérimentales ne constituent pas des centres d'exploitations d'idées ou de faits, isolés entre eux; mais qu'elles sont plutôt comme les membres divers d'un même corps, ayant une vie commune, qui ne peuvent prospérer et se développer qu'étant réunis, et maintenus en communication continuelle par une circulation active, qui transporte incessamment de l'un à l'autre leur principe d'alimentation générale. Les propriétés optiques découvertes par M. Marbach, si on les considérait à ce point de vue étroit d'isolement, se présenteraient à l'esprit comme de simples particularités phénoménales, qu'un hasard heureux aurait fait apercevoir. Mais elles ont une tout autre valeur quand on les replace dans l'ensemble d'observations et de lois dont elles ont été une conséquence logique

et nécessaire. C'est ce que je vais faire en peu de mots.

M. Pasteur a constaté que les substances douées du pouvoir rotatoire *moléculaire,* lorsqu'elles cristallisent, portent généralement dans leurs cristaux des signes de dissymétrie qui correspondent au sens de ce pouvoir, et qui ont pour caractère spécial de constituer des solides hémiédriques, dont chacun a son analogue de forme symétrique non superposable, *comme si l'un était l'image de l'autre, vue dans un miroir.* Cette curieuse et importante remarque date du mois d'octobre 1848 (1). Or, beaucoup d'années auparavant, M. Mitscherlich avait observé que le chlorate de soude appartient à la classe de cristaux du système cubique ou régulier, qui présente des caractères hémiédriques. Au mois de novembre 1846, cet illustre savant me fit l'honneur de m'apprendre que ce même chlorate lui avait offert des phénomènes de polarisation du genre de ceux que j'avais étudiés avec beaucoup de détail en 1841, et que j'ai appelées *lamellaires*, parce qu'ils se produisent dans le passage de la lumière, entre les lames, ou à travers les plans de clivage, de beaucoup de cristaux du système régulier, et même dans quelques-uns des autres systèmes où la double réfraction existe, mais assez faible pour ne pas les éteindre (2). Ces phénomènes se manifestent par la réapparition de la lumière, en bandes ou plages diversement colorées, quand on interpose le cristal entre deux prismes de Nicol croisés à angle droit : ce qui permet à l'œil d'embrasser coniquement toute l'étendue du champ de vision. M. Mitscherlich, ayant probablement employé cette disposition d'appareil, n'aperçut pas que, dans le cas particulier du chlorate de soude, la réapparition de la lumière est due quel-

(1) Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique, et le pouvoir rotatoire. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIV, page [illegible], 1848.)

(2) Mémoire sur la polarisation lamellaire. (*Académie des Sciences*; tome XVIII, page [illegible], 1841.)

quefois en partie, souvent même en totalité, à une action rotatoire qui est propre aux cristaux de ce sel : spécialité exceptionnelle qui, pour être saisie, aurait exigé l'emploi d'un analyseur circulairement mobile. Je ne l'aperçus pas davantage, par la même cause, quand je rendis compte de l'observation de M. Mitscherlich à l'Académie, après l'avoir répétée aussi avec un analyseur fixe, sur les cristaux qu'il m'avait envoyés (1). La valeur du signe d'hémiédrie qui devait y rendre le pouvoir rotatoire présumable, n'était pas encore découverte alors, et le hasard seul aurait pu donner l'idée de l'y chercher. Cette curieuse particularité resta donc cachée. Mais la relation signalée par M. Pasteur devait la mettre au jour. En 1853, M. Rammelsberg, dans une série étendue de recherches de cristallographie chimique, reprit l'étude des formes du chlorate de soude (2). Il confirma l'existence des divers genres d'hémiédries que M. Mitscherlich y avait reconnues, et en signala d'autres qui s'y présentaient occasionnellement, soit isolées, soit en combinaison avec celles-là. C'est en discutant ce travail cristallographique, que M. le docteur Marbach a été conduit à sa découverte ; non pas à la faveur d'un hasard heureux, mais en tirant habilement des détails qui s'y trouvaient consignés les éléments d'une induction à laquelle la remarque antérieure de M. Pasteur donnait beaucoup de force. Il reconnut que les diverses hémiédries signalées comme individuellement existantes dans le chlorate de soude, engendraient, par leurs combinaisons, des formes hémiédriques de sens inverse, constituant des couples de solides géométriquement symétriques l'un à l'autre, et tels que *chacun d'eux reproduit l'image de son conjugué, vue*

---

(1) *Comptes rendus des Séances de l'Académie*, 2e semestre de 1846, tome XXIII, page 909.

(2) *Annales de Chimie et de Physique* de M. Poggendorff ; 3e série, tome LCX, page 12 ; 1853.

dans un miroir (1). Ce sont là les termes exprès par lesquels M. Pasteur avait caractérisé les hémiédries qu'il avait trouvées constamment associées à l'existence du pouvoir rotatoire dans les cristaux qui le possèdent moléculairement. Ceci conduisait donc tout droit à chercher, si la relation du signe et de la propriété physique subsisterait encore dans le cas de chlorate. M. Marbach fit l'expérience, et il obtint pour résultat la découverte dont j'ai donné, en tête de cette Note, l'énoncé succinct, mais dont l'Académie entendra, je crois, avec intérêt, le développement dans un exposé rédigé par M. Marbach lui-même, et que j'aurai, dans un moment, l'honneur de lui lire.

Le Mémoire de M. Marbach fut publié dans les *Annales de Poggendorff*, au mois de mars 1854. M. Pasteur, qui se trouvait alors à Paris, m'en donna connaissance, et prépara tout de suite quelques cristaux sur lesquels nous pûmes constater ensemble la plupart des phénomènes annoncés par l'auteur. Un seul, toutefois, et des plus importants, manquait à nos vérifications. C'était l'absence du pouvoir rotatoire à l'état de dissolution, même quand celle-ci est formée avec des cristaux de même sorte. Mais nous n'en n'avions pas une quantité suffisante pour faire cette épreuve avec la précision qu'elle exigeait.

J'en étais resté aux regrets de n'en pas savoir davantage, lorsque, il y a quelques semaines, M. Mitscherlich me fit l'extrême plaisir de m'adresser, tant en son nom que de la part de M. Marbach, une collection aussi complète que possible de cristaux de chlorate de soude, et d'autres substances également du système cubique, dans lesquels M. Marbach avait reconnu l'existence de propriétés analogues. On y voit d'abord des cristaux isolés de chaque sorte, tant

(1) *Annales de Chimie et de Physique* de M. Poggendorff; 3e série; tome LCXI, page 483; 1854.

droits que gauches, d'une netteté et d'une pureté parfaites, présentant dans chaque groupe toutes les variétés de signes hémiédriques, qui décèlent le sens dans lequel leur pouvoir rotatoire s'exerce; puis un grand nombre d'autres, des deux sortes, destinés aux observations optiques, ayant entre eux les rapports d'épaisseur nécessaires pour mesurer l'intensité absolue de ce pouvoir, pour constater les variations que sa résultante subit quand on superpose les semblables ou les contraires, en un mot pour vérifier toutes les lois que M. Marbach annonce avoir reconnues dans leur mode d'action. On peut penser si je me suis hâté de mettre à profit ce trésor. Mais comprenant, ce que j'ai encore mieux senti plus tard, combien il a fallu de temps, de soins et d'habileté de manipulation pour le rassembler, je n'en ai rien voulu sacrifier pour les études accessoires que je pourrais avoir à faire, et j'ai eu recours à l'adresse chimique de mon jeune ami M. Berthelot, pour qu'il eût la complaisance de me préparer une provision auxiliaire de cristaux de ce même chlorate qui a suffi à mes besoins; quoique j'y eusse fort inutilement cherché quelques-uns de ces précieux échantillons chargés de facettes hémiédriques variées, que j'avais reçus de M. Marbach. Mais cela ne m'était pas nécessaire. J'ai pu ainsi constater par mes propres yeux, tous les phénomènes fondamentaux dont il a rassemblé les énoncés dans la Note succincte qu'il avait jointe à son envoi, et qui intéressera sans doute vivement l'Académie. Je n'ai plus qu'à le laisser parler lui-même.

Effets optiques de quelques cristaux du système cubique ou régulier ; par le Dr H. Marbach, à Breslau.

Plusieurs cristaux du système régulier tournent le plan de polarisation de la lumière comme des plaques de quartz perpendiculaires à l'axe; et c'est dans le *chlorate de soude* que l'on peut remarquer cet effet le plus distinctement. De plus, le *bromate de soude* et l'*acétate d'urane* et de

soude ($NaO + 2Ur_2O_3 + 3C_4H_3O_3$) montrent distinctement la polarisation rotatoire; et il est à présumer que quelques autres sels pourvus de polarisation lamellaire, savoir le bromate de nickel et le bromate de cobalt, font de même tourner le plan de polarisation.

Le chlorate de soude, le bromate de soude et l'acétate d'urane et de soude présentent les phénomènes suivants:

1°. Chacune de ces substances, pourvue de polarisation circulaire, nous offre des cristaux qui font tourner le plan de polarisation à droite, et d'autres qui le font tourner à gauche. Quel que soit le sens de la déviation, sa grandeur est la même dans les deux sortes de cristaux de chaque substance, si la longueur de l'espace parcouru par la lumière est la même.

2°. Dans chaque substance la rotation est proportionnelle à l'épaisseur. En associant des plaques tirées de la même substance, l'effet définitif est proportionnel à la somme ou à la différence des épaisseurs, selon que les cristaux agissent dans le même sens ou en sens contraire.

3°. Quelle que soit la direction des rayons par rapport aux axes cristallographiques, la rotation du plan de polarisation est la même, pourvu qu'on emploie une même épaisseur et une même substance.

4°. Pour le chlorate de soude, les combinaisons opposées des formes hémiédriques (tétraèdre et dédocaèdre pentagonal) font connaître à priori si le cristal fait tourner les plans de polarisation de la lumière vers la droite ou vers la gauche de l'observateur. Car ces combinaisons fournissent des solides symétriques de droite et de gauche, dont le sens est le même que celui des déviations.

5°. Il y a des cristaux dans lesquels l'effet de l'action rotatoire n'est pas si distinct que nous venons de le décrire, parce qu'il s'y mêle des phénomènes de polarisation lamellaire. Quelques cristaux de chlorate de soude et la plupart des cristaux de bromate de soude, que l'auteur a observés,

changent d'aspect quand les plaques tournent dans leur propre plan, étant placées sur l'appareil de polarisation. Si un tel cristal de chlorate de soude est disposé de manière que ses faces cubiques, parallèles à la lumière incidente, soient inclinées de 45 degrés au plan de polarisation du polariseur, le cristal montre partout une même couleur, qui ne change qu'au moment où l'on tourne l'analyseur. Une lamelle de bromate de soude, parallèle aux faces de l'octaèdre, fait voir trois secteurs limités par des lignes disposées comme les arêtes du granatoèdre (icositétraèdre), projetées sur le plan de la lamelle. Au cas qu'une de ces lignes se trouve parallèle ou perpendiculaire au plan de polarisation du polariseur, le secteur opposé à cette ligne devient le plus sombre, de manière que si le cristal est tourné de 90 degrés dans son propre plan, l'aspect redevient le même. Les phénomènes sont semblables dans le bromate de nickel et dans le bromate de cobalt. Ce ne sont pas tous les cristaux pourvus de polarisation lamellaire qui présentent cette même loi. Une telle pièce démembrée montre dans ses fragments le même phénomène inaltéré.

6°. Une solution d'un tel sel dans un tube de 25 centimètres de long n'agit pas sur la lumière polarisée, même au cas qu'on ait dissous des cristaux de même espèce (c'est-à-dire qui exercent des déviations de même sens). On n'est pas en état de remarquer un effet quelconque. D'une telle solution de cristaux de même espèce, il se forme des cristaux qui tournent à droite et d'autres qui tournent à gauche.

7°. Les déviations observées pour la teinte sensible, comptées pour l'épaisseur d'une ligne de Paris (2^{mm},256), sont les suivantes :

Chlorate de soude............	8°,2 ($\frac{1}{6,6}$)
Bromate de soude.............	6°,3 ($\frac{1}{8,6}$).
Acétate d'urane et de soude.. ..	4°,0 ($\frac{1}{13,5}$).

Les fractions annexées désignent le pouvoir rotatoire en raison du pouvoir de quartz pour la même épaisseur.

(Signé) HERMANN MARBACH, à Breslau, 28 janvier 1855.

J'ai vérifié la proposition n° 6 de M. Marbach, relative à la nullité du pouvoir rotatoire dans l'état de solution, par l'expérience suivante, qui en fournit la preuve rigoureuse.

Les cristaux de chlorate de soude que M. Berthelot m'avait préparés étaient en quantité assez abondante; mais ils s'étaient déposés trop hâtivement pour en espérer cette perfection de formes qui ne s'obtient que par des opérations lentes. Parmi eux, j'en ai choisi un certain nombre qui étaient assez limpides, et en même temps assez épais, pour être optiquement observables suivant leurs diverses dimensions. Alors, sans chercher à y reconnaître des caractères hémiédriques, je mesurais le sens ainsi que la grandeur des déviations qu'ils imprimaient à la lumière polarisée quand elle les traversait successivement par leur tranche et par leur épaisseur; puis, m'assurant que ces déviations s'accordaient pour accuser une même intensité d'action d'environ 3°,3 par millimètre, ce qui est à peu près la valeur normale constatée par M. Marbach et par moi-même, je jugeais ces échantillons suffisamment homogènes pour l'usage auquel je voulais les faire servir.

J'en ai isolé ainsi un certain nombre, exerçant la rotation à droite qui pesaient ensemble $10^{gr},223$. M. Berthelot, ayant préalablement déterminé la densité moyenne de ces cristaux avec beaucoup de soin, l'avait trouvée égale à 2,467, celle de l'eau étant 1. Les $10^{gr},223$ occupaient donc, en volume, un nombre de centimètres cubes égal à $\frac{10,223}{2,467}$ ou $4^{cc},1439$. Je les ai dissous dans 50 centimètres cubes d'eau distillée, et j'ai introduit la solution dans un tube dont la capacité était de 60 centimètres cubes pour 500 millimètres de longueur; de sorte que j'ai dû achever de le remplir par

une petite addition d'eau. D'après ces nombres, chaque centimètre cube occupait dans ce tube une longueur égale à $\frac{50}{6}$ millimètres ou $8^{mm}\frac{1}{3}$; ce qui, pour $4^{cc},1439$, fait proportionnellement $4^{cc},1439.8^{mm}\frac{1}{3}$ ou $34^{mm},5325$. Les molécules de chlorate, réparties dans le tube, y formaient donc, en somme, une plaque de cette épaisseur, laquelle, en raison de 3°,3 pour chaque millimètre, aura produit une déviation de 114 degrés vers la droite. Or l'observation faite par les procédés les plus délicats, n'a laissé apercevoir aucune trace d'action appréciable, même en y employant comme indicateur une plaque de cristal de roche à deux rotations, de la qualité la plus sensible. Ceci confirme donc, par une preuve indubitable, l'assertion de M. Marbach : que les molécules intégrantes du chlorate de soude ne possèdent pas individuellement le pouvoir rotatoire, quoique les groupes cristallins qu'elles forment, quand on les observe à l'état de masses sensibles, l'exercent toujours, soit vers la droite, soit vers la gauche, par une conséquence de leur agrégation.

Ce résultat, observé par M. Marbach, nous découvre un fait important de mécanique moléculaire. Prenons un sel qui puisse se dissoudre dans l'eau, sans se décomposer chimiquement. Ainsi dissous, nous devrons le concevoir désagrégé en molécules matérielles distinctes, isolées les unes des autres, mais toutes semblables, et individuellement composées du moindre nombre possible d'atomes chimiques, de nature diverse, qui se sont combinés en proportions fixes pour former chacun de ces petits corps. C'est ce que j'appellerai les *molécules intégrantes* du sel considéré. Lorsqu'une évaporation lente restreint l'espace où ces molécules sont dispersées, elles se réunissent en groupes composés de plusieurs, lesquels, dès qu'on peut les apercevoir sous le microscope, sont déjà des cristaux complets, ayant des formes spécialement propres, et souvent pourvues de facettes secondaires, telles qu'on les retrouvera dans les plus

gros cristaux de la même substance. Je désigne ces agglomérations naissantes par le nom de *groupes cristallins*. D'après la remarque faite par M. Pasteur, quand les molécules intégrantes possèdent individuellement le pouvoir rotatoire, qui atteste en elles une dissymétrie de constitution, les groupes cristallins portent généralement sur leurs faces externes des modifications de forme, dont le sens est en relation avec le sens de ce pouvoir. Cette connexité est, jusqu'à un certain point, compréhensible. Mais voici que M. Marbach nous montre des molécules intégrantes, où rien ne décèle une dissymétrie de constitution individuelle, et qui, néanmoins, engendrent des groupes cristallins déviant les plans de polarisation de la lumière, dans des sens propres; manifestant ainsi une dissymétrie d'action qui n'existait pas dans les molécules constituantes, dissymétrie qui se décèle également dans leur ensemble par des signes extérieurs, les mêmes que si elle eût existé dans les molécules constituantes. Quelle cause physique ou mécanique intervient donc dans l'acte de l'agrégation, pour donner à cet ensemble des propriétés dissimilaires que ses éléments constitutifs ne possèdent pas? C'est là un mystère dont le secret nous est encore caché. Mais il y a espoir que l'on parviendra à le pénétrer, maintenant que nous pouvons, dans un grand nombre de corps, étudier les propriétés individuelles des molécules constituantes, et suivre leurs modifications dans les groupes cristallins qui en dérivent. C'est déjà beaucoup d'avoir mis ce problème en évidence, dans ses conditions de connexité les plus simples, comme M. Marbach vient de le faire; et ce pas inattendu mérite bien d'être remarqué. Que l'Académie, à laquelle j'appartiens depuis si longtemps, me permette d'exprimer devant elle, la satisfaction que j'ai ressentie, à pouvoir venir lui annoncer encore ce nouveau progrès, dans un champ de recherches qui s'est offert ici, pour la première fois, à mes regards, il y a maintenant quarante années.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur l'Acide salicylique; par M. R. Piria (1).

L'acide salicylique offre, comme on sait, cette particularité remarquable de former des éthers acides, propriété que ne possèdent pas les autres acides monobasiques. Dans le cours des recherches que j'ai entreprises sur ce sujet, je suis parvenu à découvrir la cause de cette apparente anomalie, en constatant la nature bibasique de l'acide salicylique.

Il forme en effet deux espèces de sels: les uns renferment 1 seul équivalent de base; on peut les appeler salicylates acides : les autres en renferment 2 ; ce sont les salicylates neutres.

Pour préparer le salicylate neutre de baryte, on peut ajouter une solution concentrée d'hydrate de baryte à une solution concentrée et bouillante de salicylate acide de baryte; le sel neutre se dépose, par le refroidissement, en petites paillettes blanches, que l'on peut purifier par voie de cristallisation dans l'eau bouillante. Ce sel possède une réaction alcaline prononcée; sa solution aqueuse est décomposée par l'acide carbonique. Sa composition est représentée par la formule

$$C^{14} H^4 Ba^2 O^6 + 4 \text{ Aq}.$$

A 100 degrés, il perd 4 équivalents d'eau et devient anhydre.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XVII, p. 262.

Le salicylate neutre de chaux se prépare tout aussi facilement. Lorsqu'on ajoute une solution de chaux dans l'eau sucrée à une solution de salicylate acide de chaux, le sel neutre se dépose sous la forme d'un précipité grenu, presque insoluble dans l'eau, alcalin et qui se décompose par l'acide carbonique. Il renferme $C^{14} H^4 Ca^2 O^6 + 2 Aq$.

Le sel de plomb neutre est anhydre et forme un précipité blanc cristallin qui renferme $C^{14} H^4 Pb^2 O^6$.

On l'obtient facilement en ajoutant du sous-acétate de plomb au salicylate acide de plomb. Lorsqu'on décompose ce dernier sel à chaud par un léger excès d'ammoniaque, il se forme un sel basique $C^{14} H^4 Pb^2 O^6 + 3PbO$.

On prépare le salicylate acide de cuivre en décomposant le salicylate acide de baryte par le sulfate de cuivre. La liqueur filtrée et évaporée laisse des aiguilles bleues-verdâtres qui renferment $C^{14} H^5 CuO^6 + 4 Aq$. Ce sel perd son eau de cristallisation au-dessous de 100 degrés. Lorsqu'on le chauffe avec une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre, il fond au-dessous de 100 degrés et se décompose en sel neutre, qui se précipite, et en acide salicylique qui se dissout. L'éther exerce la même décomposition et à froid déjà. Le salicylate neutre de cuivre, ainsi formé, est une poudre légère jaune-verdâtre, presque insoluble dans l'eau, et renfermant $C^{14} H^4 Cu^2 O^6 + 2 Aq$.

Enfin j'ai obtenu deux salicylates doubles, savoir : le salicylate double de cuivre et de potasse $C^{14} H^4 KCuO^6 + 4 Aq$, qui cristallise en belles lames d'un vert émeraude, et le salicylate double de cuivre et de baryte $C^{14} H^4 CuBaO^6 + 4 Aq$, qui forme une poudre cristalline.

Sur un nouveau Phosphite d'Éthyle; par M. A.-W. Williamson (1).

Il résulte des recherches entreprises par M. Railton, que l'eau de constitution découverte par M. Wurtz dans les

(1) Proceedings of the royal Society, tome VII, page 13. Juin 1854.

phosphites peut être envisagée comme de l'eau basique. Ces recherches sont relatives à un nouvel éther phosphoreux dont M. Railton décrit ainsi le mode de préparation :

1°. Cet éther se forme lorsqu'on fait réagir 1 atome de protochlorure de phosphore PCl^3 sur 3 atomes d'alcool absolu. On ajoute le protochlorure goutte à goutte dans la cornue dans laquelle on a placé l'alcool et qu'on a entourée d'un mélange réfrigérant; on chauffe le tout pendant quelque temps à une douce chaleur, en ayant soin de condenser et de faire refluer les vapeurs dans la cornue. On distille ensuite et on recueille à part la portion qui passe entre 140 et 196 degrés; cette portion étant redistillée, on recueille la partie qui passe entre 188 et 191 degrés. La quantité de phosphite d'éthyle pur qu'on obtient ainsi n'est pas considérable.

2°. L'éther phosphoreux se forme avec la plus grande facilité lorsqu'on fait réagir le protochlorure de phosphore sur l'éthylate de soude. On dissout l'éthylate de soude dans l'éther qui doit être parfaitement débarrassé d'alcool et d'eau, et on ajoute la quantité de chlorure nécessaire pour former du chlorure de sodium et du phosphite d'éthyle. La présence de l'éther est absolument nécessaire pour modérer l'action extrêmement violente du chlorure de phosphore sur l'éthylate. Il est nécessaire de refroidir le mélange et d'y faire arriver le chlorure par un long tube effilé, de telle sorte qu'il y tombe goutte à goutte. Quand tout le chlorure a été ajouté, on distille l'éther au bain-marie, et quand il a passé, on chauffe le résidu dans un bain d'huile. Le liquide recueilli dans le récipient est soumis à une nouvelle distillation dans un courant de gaz hydrogène. Ce qui passe à 188 degrés est du phosphite d'éthyle. Cet éther bout à 191 degrés dans une atmosphère d'air, et à 188 degrés dans l'hydrogène. Sa densité est de 1,075. Sa densité de vapeur a été trouvée dans deux expériences égale à 5,763 et

5,877. Sa densité théorique serait de 5,800, l'équivalent correspondant à 4 volumes. Sa composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^{15}PO^{6} = PO^{3},\ 3EO.$$

Le phosphite d'éthyle a une odeur fort désagréable; il brûle avec une flamme bleuâtre et blanche. Il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther, et se décompose lentement au contact de l'air.

Lorsqu'on fait bouillir le phosphite d'éthyle avec une solution concentrée de baryte, il se décompose en alcool, et en un sel dont la composition varie suivant la quantité de baryte. Si l'on traite 1 équivalent d'éther par 1 équivalent de baryte, il se forme un sel qui renferme probablement $2C^{4}H^{5}O, BaO, PO^{3} + 4HO$; si l'on fait réagir 2 équivalents de baryte sur 1 atome d'éther, on obtient un sel qui est cristallisable, neutre, et dont la composition est peut-être $C^{4}H^{5}O\ 2BaO, PO^{3}$. Enfin, en présence d'un excès de baryte, il se forme un phosphite de baryte $HO, 2BaO, PO^{3}$.

Il existe un phosphite d'amyle $3C^{10}H^{11}O, PO^{3}$ que l'on peut préparer en faisant réagir 1 équivalent de perchlorure de phosphore sur 3 équivalents d'amylate de sodium. Il est facilement décomposé lorsqu'on le chauffe dans l'air, mais il distille plus facilement dans une atmosphère d'hydrogène. Son point d'ébullition est situé à 236 degrés.

Sur quelques nouveaux dérivés du Chloroforme; par M. W. Williamson (1).

D'après les idées nouvelles sur la constitution des sels, on peut concevoir la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'hydrate de potasse soit comme un échange de l'hydrogène de l'un des composés, l'acide, contre le potassium de l'autre, soit comme un échange du chlore dans l'un contre

(1) Proceedings of the Royal Society, tome VII, page 135. Juin 1854.

du peroxyde d'hydrogène dans l'autre. Les recherches de M. Kay, qui sont décrites dans la présente Note, jettent une vive lumière sur ces vues théoriques. Ce chimiste a obtenu, en effet, un corps particulier, dans lequel le chlore du chloroforme $CHCl^3$ (1) est remplacé par du peroxyde d'éthyle. Il se forme par l'action du chloroforme sur 3 atomes d'éthylate de sodium, et on peut encore l'envisager comme un composé, dans lequel l'hydrogène basique de 3 atomes d'alcool a été remplacé par le radical tribasique du chloroforme. Conformément aux vues anciennes sur la capacité de saturation des sels, ce composé renfermerait une modification tribasique de l'acide formique, car il est à l'éther formique ce qu'un phosphate tribasique est à un phosphate monobasique.

Voici dans quelles circonstances on a observé sa formation :

A 1 équivalent de chloroforme, on a ajouté, par portions, 3 équivalents d'éthylate de soude sec et pulvérisé. Une réaction violente s'est manifestée : le liquide ayant été séparé du résidu (chlorure de sodium) par la distillation fractionnée, on a recueilli trois portions de liquide : une petite quantité distillant entre 50 et 60 degrés, une quantité considérable passant entre 77 et 78 degrés, et qui était formée principalement par de l'alcool, enfin une petite portion passant entre 145 degrés et 154°,3. Ce dernier produit est le nouvel éther. Dans une autre préparation, on l'a obtenu avec un point d'ébullition constant de 146 degrés.

C'est un liquide incolore et limpide, doué d'une forte odeur aromatique, inflammable et brûlant avec une flamme fuligineuse. Sa densité est de 0,8964. Il est légèrement soluble dans l'eau. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^7 H^{16} O^3$$

qui conviendrait à un éther formique tribasique. Cette for-

---

(1) Williamson se sert dans cette Note des petits équivalents de M. Gerhardt.

mule s'accorde parfaitement avec la densité de vapeur qui a été trouvée pour cet éther.

La potasse le décompose par une longue ébullition, et le résidu renferme une petite quantité d'acide formique.

Le gaz chlorhydrique s'y dissout, et le décompose lorsqu'on chauffe le liquide acide pendant quelque temps. On a obtenu ainsi par des distillations fractionnées, et en saturant l'acide libre par le carbonate de soude, un liquide bouillant à 55°,5, et qui renfermait $C^6H^{14}O^5$.

L'éther $C^7H^{16}O^3$ a été obtenu en grande quantité en traitant le chloroforme par une solution alcoolique de potasse. Pour cela, 12 onces d'hydrate de potasse solide et 20 onces de chaux vive ont été ajoutées à 3 pintes d'alcool absolu, et le liquide a été soumis à l'ébullition pendant six à sept heures dans un appareil propre à condenser et à faire refluer les vapeurs. 6 onces de chloroforme ont été ajoutées ensuite et l'ébullition a été prolongée pendant 2 heures environ. Au bout de ce temps, on a distillé à siccité au bain d'huile, et le liquide condensé a été soumis à la distillation fractionnée qui a fourni une quantité considérable du nouvel éther $C^2H,3EO$ bouillant à 146 degrés. On a essayé en vain d'obtenir les composés intermédiaires C^2HCl^2,EO et $C^2HCl,2EO$.

Sur un nouveau mode de formation du chlorosulfure de phosphore; par M. Wöhler (1).

En examinant, avec M. Hiller, l'action du phosphore sur le chlorure de soufre S^2Cl, M. Wöhler a observé les phénomènes suivants :

Le phosphore est abondamment dissous par le protochlorure de soufre S^2Cl. La solution, qui se fait avec dégagement de chaleur, est jaune et dépose, après le refroidissement, une grande quantité de phosphore renfermant du

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XVII, p. 274.

soufre. Lorsqu'on chauffe cette solution, on observe subitement une réaction très-violente. La masse entre en une vive ébullition et est ordinairement projetée hors du vase avec une sorte d'explosion et en s'enflammant. Pour étudier cette réaction, on a chauffé doucement du chlorure de soufre dans une cornue tubulée, remplie de gaz acide carbonique, et on y a introduit de petits fragments de phosphore. Le liquide s'est fortement échauffé et a distillé de lui-même à chaque addition de phosphore. Peu à peu du soufre a commencé à se déposer. La réaction étant terminée, on a chauffé le liquide jusqu'à ce que le résidu eût pris l'apparence du soufre fondu. Ce qui avait passé dans le récipient était formé d'un mélange de protochlorure de phosphore et de chlorosulfure de phosphore, qu'on a pu séparer par la distillation fractionnée; ce qui a passé entre 126 et 127 degrés était le chlorosulfure de phosphore de Sérullas $PS^2 Cl^3$.

Distillé avec du phosphore, ce corps se transforme en protochlorure de phosphore et un sublimé jaune qui est probablement un sulfure de phosphore. Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte du chlorure de soufre sur du phosphore fondu, il ne se forme que du protochlorure de phosphore qui distille, un sublimé de sulfure de phosphore, et l'excès de phosphore se colore en rouge et passe à l'état amorphe.

Sur les Urées copulées; par M. Zinin (1).

Les travaux de MM. Chancel, Wurtz et Hofmann nous ont fait connaître un certain nombre de substances que l'on peut envisager comme de l'urée dans laquelle 1 ou plusieurs équivalents d'hydrogène ont été remplacés par 1 ou plusieurs groupes hydrocarbonés.

Des groupes oxygénés peuvent aussi remplacer l'hy-

(1) *Journal für praktische Chemie*, tome LXII, page 355. Juillet 1854.

drogène de l'urée, ainsi que cela résulte des expériences suivantes.

Benzuréide. — Ce corps se forme par l'action du chlorure de benzoïle sur l'urée. Pour le préparer, on procède de la manière suivante : 2 équivalents d'urée sèche et pulvérisée sont traités par 1 équivalent de chlorure de benzoïle, et le mélange est chauffé au bain d'huile à une température de 150 à 155 degrés. Dès que l'urée est fondue, on la mélange, à l'aide d'une baguette de verre, avec le chlorure de benzoïle; la température s'élève, la masse devient pâteuse, et la réaction est terminée lorsqu'elle se divise en petites masses, et que l'odeur du chlorure de benzoïle a disparu. Il faut éviter que la température ne s'élève au-dessus de 160 degrés, et il est bon de n'opérer que sur 12 à 15 grammes. Lorsqu'on traite la masse refroidie et pulvérisée par l'alcool froid, celui-ci dissout de l'acide chlorhydrique et de l'urée, et il reste une poudre cristalline qui, dissoute dans l'alcool bouillant, forme, par le refroidissement, des lames minces, rectangulaires, souvent terminées par des pointements : c'est la benzuréide. Ces cristaux sont très-brillants, et ressemblent à ceux que forme l'acide benzoïque ; mais ils s'en distinguent par leur solubilité dans l'alcool. Une partie de benzuréide exige, pour se dissoudre, 24 parties d'alcool bouillant et 100 parties d'alcool froid. Ils sont encore moins solubles dans l'eau et dans l'éther que dans l'alcool. L'acide chlorhydrique les dissout à chaud sans les altérer, et les laisse déposer par le refroidissement. L'acide nitrique décompose la benzuréide en formant de l'acide benzoïque. L'ammoniaque ne l'altère pas ; la potasse la dissout à froid et la décompose par l'ébullition en dégageant de l'ammoniaque. Chauffée à environ 200 degrés dans un tube, elle fond, sans changer de poids, en un liquide incolore, qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. Ce corps possède la même composition que la benzuréide, mais des propriétés différentes. Il se

dissout plus facilement dans l'eau, et cristallise autrement.

Chauffée à quelques degrés au-dessus de son point de fusion, la matière se boursoufle et se remplit de cristaux de benzamide, en même temps qu'il reste de l'acide cyanurique,

$$\underbrace{3(C^2H^2[H^3.C^{14}H^5O^2]O^2)}_{\text{Benzuréide.}} = \underbrace{C^6Az^3H^3O^6}_{\text{Ac. cyanurique.}} + \underbrace{3(Az[H^2.C^{14}H^5O^2])}_{\text{Benzamide.}}.$$

Acéturéide. — Lorsqu'on verse du chlorure d'acétyle sur de l'urée sèche, la réaction commence immédiatement, sans qu'il soit nécessaire de chauffer; le mélange s'échauffe spontanément, se liquéfie, l'excès de chlorure d'acétyle se volatilise, et la liqueur se prend peu à peu en une masse blanche et visqueuse. Lorsqu'on maintient cette matière pendant quelques minutes à la température de 120 degrés, elle perd complétement l'odeur du chlorure d'acétyle, et si on la traite après le refroidissement par l'éther, elle ne cède presque rien à ce véhicule. Le résidu, dissous dans l'alcool chaud, cristallise du sein de cette solution en longues aiguilles à base rectangulaire; ces cristaux sont généralement striés, et possèdent une grande blancheur et un éclat soyeux. 1 partie de ce corps se dissout dans 10 parties d'alcool bouillant, et seulement dans 100 parties d'alcool froid. L'eau chaude le dissout plus facilement que l'alcool, et le laisse déposer, par le refroidissement, sous la forme de prismes groupés en étoiles, à base rhomboïdale et à sommets dièdres.

Les proportions les plus convenables pour la préparation de l'acéturéide sont 2 équivalents d'urée et 1 équivalent de chlorure d'acétyle.

Lorsqu'on la chauffe sur un couteau de platine, il se dégage une vapeur blanche, et les cristaux se couvrent d'un sublimé lanugineux. A une température plus élevée, tout se volatilise. Lorsqu'on chauffe la benzuréide dans un tube, le sublimé apparaît déjà à 160 degrés, et à 200 degrés la matière

fond en un liquide transparent. Ce liquide se prend par l'évaporation en une masse cristalline, qui se dissout dans l'eau et dans l'alcool. La solution spiritueuse fournit par l'évaporation des mamelons, qui sont formés par des prismes rhomboïdaux raccourcis et épais. A une température plus élevée, l'acéturéide se dédouble en acétamide et en acide cyanurique,

$$\underbrace{3(C^2Az^2[H^3.C^4H^3O^2]O^2)}_{\text{Acéturéide.}} = \underbrace{C^6H^3Az^3O^6}_{\text{Ac. cyanuriq.}} + \underbrace{3\,Az[H^2.C^4H^3O^2]}_{\text{Acétamide.}}$$

La potasse dédouble l'acéturéide en acide carbonique, acide acétique et ammoniaque,

$$\underbrace{C^2Az^2[H^3.C^4H^3O^2]O^2}_{\text{Acéturéide.}} + 3(KHO^2) = \underbrace{C^2K^2O^6}_{\text{Carbonate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^3KO^4}_{\text{Acétate de potasse.}} + 2\,AzH^3.$$

Le chlorure de butyryle et le chlorure de valyle réagissent sur l'urée comme le chlorure d'acétyle, et donnent naissance à la *butyruréide* et la *valéruréide*. Ces deux corps ressemblent à l'acéturéide, quant à leur aspect et à leurs propriétés chimiques.

Préparation des Métaux des alcalis et des terres par voie d'électrolyse; par M. Matthiessen (1).

Les recherches qui font l'objet de ce Mémoire ont été exécutées au laboratoire de M. le professeur Bunsen et sous sa direction. Elles ont conduit à ce résultat, que la plupart des indications que donnent les Traités de Chimie sur les métaux terreux sont inexactes; bien plus, elles font supposer que le barium et le calcium n'ont jamais été préparés. Car tous les expérimentateurs qui prétendent avoir isolé ces métaux leur attribuent la couleur de l'argent, tandis que les grains de la grosseur d'un poids que j'ai pu me pro-

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 2e série, tome XVII, page 277; mars 1855.

curer offraient en réalité la teinte et l'éclat remarquable de l'or argentifère, ou plutôt du métal de cloche.

La préparation du calcium, du barium et du strontium offre de grandes difficultés. Lorsqu'on fait passer un courant galvanique à travers le chlorure fondu (procédé qui a servi à M. Bunsen à isoler le magnésium), on observe, à des températures très-élevées comme à des températures plus basses, l'apparition d'innombrables petites flammes. Ces flammes, qui se montrent aux deux pôles, proviennent des métaux terreux qui se sont réduits et qui arrivent à l'état de division extrême à la surface du liquide où ils brûlent. En même temps, le chlorure devient peu à peu basique, et il se sépare bientôt au pôle négatif une petite quantité de chaux qui affaiblit le courant, au point qu'il faut mettre fin à l'expérience. Après le refroidissement, le contenu du creuset ne renferme pas de globules métalliques, et ce n'est qu'accidentellement que l'on trouve des morceaux de chlorure qui dégagent de l'hydrogène quand on les humecte avec de l'eau. On remédie à cet inconvénient en se plaçant dans les conditions qui ont été indiquées par M. Bunsen dans ses beaux travaux sur l'électrolyse (1), c'est-à-dire en augmentant la *densité* du courant. L'expérience a prouvé en effet que si l'on oppose au charbon qui forme la grande électrode positive un fil métallique de la grosseur d'une aiguille à tricoter, qui forme l'électrode négative, on réussit à réduire les chlorures de potassium, de sodium, de calcium, de strontium, etc., avec une telle facilité, que cette expérience peut être comptée au nombre de celles qu'on peut exécuter très-aisément dans un cours public. Mais si la réduction est facile, l'agglomération du métal en masses cohérentes se fait très-difficilement, car il monte à la surface du liquide avant de s'agréger en globules un peu volumineux, et brûle rapidement. Pour

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLI, page 354.

éviter ces inconvénients, j'ai essayé de trois moyens différents. Le premier consiste à employer un fil de platine comme électrode négative; le métal terreux s'allie, dans ce cas, au platine; l'alliage fond et tombe en gros globules au fond du chlorure. Ce procédé ne donne pas le métal pur, comme on voit. Le second procédé consiste à fondre ensemble deux chlorures dans un rapport atomique simple, et à obtenir ainsi un chlorure double tellement fusible, que des métaux volatils, comme le potassium et le sodium, peuvent se séparer dans la masse fondue sans se vaporiser. Lorsqu'on règle la température de manière à maintenir une croûte solide à la surface du chlorure fondu et au-dessus de l'électrode négative, on trouve, après le refroidissement, la masse du chlorure traversée par des globules métalliques. On les isole facilement en broyant cette masse dans un mortier sous une couche de naphte. Les globules aplatis apparaissent alors en petites feuilles ou en lamelles au milieu de la matière pulvérisée. Le troisième moyen d'obtenir ces métaux consiste à opérer la réduction du chlorure fondu, immédiatement au-dessous de la surface, en y plongeant un fil de fer terminé en pointe. Le métal isolé monte à la surface et adhère à la pointe de fer; mais, préservé de l'oxydation par une mince couche de chlorure fondu qui le recouvre comme un vernis, il s'agrége en globules de la grosseur d'un grain de moutarde. Le choix entre ces différents procédés est déterminé par la nature du métal et les propriétés des chlorures fondus.

Ces règles générales étant posées, je traiterai dans ce Mémoire de la préparation et des propriétés du calcium.

Pour obtenir le calcium j'ai souvent employé le procédé suivant qui est incertain, mais qui peut fournir, s'il réussit, des morceaux de calcium de la grosseur d'un pois. On fond dans un creuset de terre un mélange de 2 équivalents de chlorure de calcium avec 1 équivalent de chlorure de strontium et du sel ammoniac, jusqu'à ce que dernier se soit vo-

latilisé. On place dans la masse fondue un cylindre de fer qui sert d'électrode positive. Dans ce cylindre on dispose un vase poreux étroit et de la longueur du doigt environ. On le remplit avec le mélange des chlorures fondus et on y plonge un fil de fer ou un petit bâton de charbon qui forme l'électrode négative. Si le niveau du liquide dans le vase poreux dépasse de 2 ou de 3 centimètres celui du liquide extérieur, il est facile de régler la température du fourneau de telle manière qu'il ne se forme de croûte qu'à la surface du liquide contenu dans le vase poreux. C'est sous cette croûte que se rassemble le métal réduit. En opérant comme je l'ai presque toujours fait avec 6 éléments de Bunsen, on obtient, au bout d'une demi-heure ou d'une heure, une quantité notable de calcium. Mais dans un grand nombre d'essais je n'ai observé qu'une seule fois la formation de globules de calcium de la grosseur d'un pois. Presque toujours le métal est engagé dans la masse du chlorure sous la forme d'une poudre fine. Ces fragments, reconnaissables à leur couleur plus claire, prennent, lorsqu'on les gratte avec un couteau, la couleur et l'éclat de l'or argentifère; cela tient à ce que la poudre de calcium ductile s'étend sous le couteau en lamelles minces et brillantes qui donnent au fragment de chlorure un aspect doré. Jetés dans l'eau, ces fragments déterminent une vive effervescence d'hydrogène. Lorsqu'on les broie avec de l'alcool concentré, les chlorures se dissolvent en laissant une poudre métallique qui ne s'oxyde que lentement en laissant de la chaux, et qui forme des raies dorées lorsqu'on la broie dans un mortier en agate.

S'il était possible de donner, par le moyen d'un chalumeau, une température très-élevée à la partie inférieure du creuset, sans fondre la croûte supérieure, la poudre de calcium s'agrégerait sans doute en gros globules, et la méthode qui vient d'être décrite serait préférable à toutes les autres. En dehors de ces conditions elle est trop incertaine pour qu'on puisse la recommander.

Pour obtenir d'une manière plus simple et plus sûre de petits globules de calcium, on fait fondre le mélange des chlorures dans un petit creuset de porcelaine placé dans un fourneau ou sur une lampe à esprit-de-vin. Le courant passe d'une électrode positive en charbon, cylindrique et aussi large que possible, dans un petit fil de fer (corde à piano n° 6), long seulement de 4 millimètres, et qui se trouve en communication avec le pôle négatif au moyen d'un fil de fer plus fort, se joignant au premier immédiatement au-dessus de la surface. Autour de ce fil on laisse la surface se solidifier, et de trois en trois minutes, ou même à des intervalles un peu plus considérables, on le retire avec la croûte qui y adhère et qui, broyée dans un mortier, laisse apparaître les globules aplatis. Ordinairement on les trouve fondus et adhérents au fil de fer.

On peut aussi obtenir des globules de calcium en plongeant un fil de fer terminé en pointe dans le mélange fondu et en le retirant par intervalles jusqu'à ce qu'il soit tangent à la surface et qu'une vive incandescence due au passage du courant se manifeste au point de contact. Les alternatives d'abaissement et d'élévation de température qui en résultent déterminent la fusion du métal pulvérulent. Les globules que l'on obtient ainsi sont très-petits, mais toujours assez volumineux pour s'oxyder avec un brillant phénomène de combustion lorsqu'on les chauffe sur une lame mince de platine.

Voici les propriétés du calcium fondu :

C'est un métal d'un jaune clair, de la couleur du métal des cloches ou de l'or argentifère. L'éclat de la surface récemment découverte fait paraître cette couleur plus claire ; mais lorsqu'on fait réfléchir la lumière successivement sur deux surfaces de calcium, la teinte passe au jaune intense. Une couche mince d'oxyde produit le même effet. Récemment limé, le calcium possède un vif éclat ; sa cassure est irrégulière et un peu grenue ; sa dureté se rapproche de

celle du spath calcaire. Il est extrêmement ductile, et peut être coupé, foré, limé, martelé et réduit en lamelles qui ne sont pas plus épaisses que le papier le plus fin; un globule de la grosseur d'un grain de moutarde peut être aplati sous le marteau en une feuille de 10 à 15 millimètres de diamètre, et ne se fend qu'aux bords : il faut dire cependant que les feuilles martelées ne peuvent plus être pliées sans casser. Dans un prochain Mémoire je traiterai de la densité du calcium.

Dans l'air complétement sec, le calcium se conserve plusieurs jours sans perdre son éclat; dans l'air humide, il se couvre bientôt d'une couche grisâtre et se convertit en hydrate de chaux. Chauffé sur une mince feuille de platine, au-dessus d'une lampe à esprit-de-vin, il fond au rouge, s'enflamme et brûle avec un éclat extraordinaire; des fragments qui ne sont pas plus gros que le quart d'une tête d'épingle font apparaître, en brûlant, un globe de lumière de 3 à 4 centimètres de diamètre. De la limaille de calcium projetée dans la flamme d'une lampe à esprit-de-vin y brûle en formant de magnifiques étincelles étoilées.

Le chlore attaque le calcium faiblement à froid; mais lorsqu'on chauffe, le métal s'enflamme avec une vive incandescence; il se comporte de même dans la vapeur de brome ou d'iode. Projeté sur du soufre fondu, il s'y combine avec un vif dégagement de chaleur et de lumière. La vapeur de phosphore le transforme, à la température rouge, en phosphure de calcium. Le mercure le dissout à chaud en formant un amalgame blanc.

Le calcium décompose l'eau à la température ordinaire en s'échauffant considérablement et en dégageant du gaz hydrogène. Il se forme de l'hydrate de chaux.

Les acides nitrique, sulfurique et chlorhydrique étendus accélèrent encore la dissolution du calcium : souvent même ce métal s'enflamme lorsqu'on le projette sur de l'acide nitrique étendu. Il n'attaque pas l'acide très-concentré dans

lequel il se conserve avec sa surface polie et brillante, même à une température voisine de l'ébullition. Dès que l'acide bout, ce phénomène de passivité cesse, et le métal s'oxyde vivement. Avec l'eau distillée il est négatif vis-à-vis du potassium ou du sodium et positif vis-à-vis du magnésium. Néanmoins le chlorure de calcium n'est réduit ni par le potassium ni par le sodium. On peut s'en convaincre par l'expérience suivante :

Lorsque l'on fond 1 équivalent de chlorure de calcium et 2 équivalents de chlorure de sodium ou équivalents égaux des deux chlorures, on obtient un chlorure double fusible au-dessus de la température à laquelle le sodium ou le potassium se volatilisent. Ce chlorure double étant décomposé par le courant, il se sépare le long du fil de fer qui forme le pôle négatif des globules brillants de sodium qui ne renferment qu'une trace de calcium.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la réflexion de la Lumière polarisée; par M. Samuel Haughton (1).

Dans un Mémoire inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIX, M. Jamin a démontré que la plupart des substances transparentes modifient la lumière par réflexion de la même manière que les métaux, transformant la lumière polarisée rectilignement en lumière polarisée elliptiquement, et par conséquent ne polarisant complétement la lumière naturelle sans aucune incidence. Les

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome VIII, page 507; décembre 1854.

deux rayons polarisés suivant le plan d'incidence et suivant le plan perpendiculaire, dans lesquels tout rayon incident peut être décomposé, présentent, après la réflexion, une différence de phase variable qui est d'une demi-longueur d'ondulation sous l'incidence normale, de trois quarts de longueur d'ondulation sous l'incidence principale (angle de polarisation), et d'une longueur d'ondulation sous l'incidence parallèle à la surface. M. Jamin a mesuré cette différence de phase sous diverses incidences pour un grand nombre de substances, ainsi que le rapport des intensités des deux composantes du rayon réfléchi. La connaissance de ces deux éléments détermine entièrement la nature de la lumière réfléchie, et permet en particulier de trouver la forme et la position de l'ellipse suivant laquelle s'exécutent les vibrations du rayon réfléchi. M. Jamin ne s'est pas occupé, dans son Mémoire, des calculs nécessaires à cette détermination. M. Haughton, en effectuant ces calculs pour un flint de Munich, est arrivé à des résultats intéressants.

M. Haughton a fait entièrement usage des méthodes d'observation de M. Jamin : il a employé, comme lui et de la même manière, un compensateur de Babinet pour étudier les propriétés de la lumière réfléchie sur l'échantillon de flint qu'il avait à sa disposition; seulement il a déduit de ses expériences le rapport des axes de l'ellipse des vibrations du rayon réfléchi et la position de ces axes. La lumière employée dans les expériences a été quelquefois la lumière d'une lampe modérateur, mais le plus souvent la lumière solaire transmise au travers d'un verre rouge. L'indice de réfraction de cette lumière rouge dans le flint de M. Haughton était 1,623.

Les expériences ont conduit aux conséquences suivantes:

1°. La lumière incidente étant polarisée rectilignement, la lumière réfléchie est, comme on sait, polarisée elliptiquement; le rapport du grand axe au petit axe de l'ellipse des vibrations réfléchies décroît depuis l'infini jusqu'à un

certain minimum, lorsque l'incidence croît de o degré jusqu'à la valeur de l'incidence principale ; ce même rapport augmente de nouveau jusqu'à l'infini lorsque l'incidence croît de l'incidence principale jusqu'à l'incidence parallèle à la surface.

2°. Le minimum dont il s'agit décroît lorsque l'azimut du plan primitif de polarisation, par rapport au plan d'incidence, augmente jusqu'à une certaine limite, que M. Haughton désigne sous le nom de *limite circulaire*.

3°. Lorsque l'azimut du plan primitif de polarisation a atteint la *limite circulaire*, le rapport des axes de l'ellipse des vibrations réfléchies est égal à l'unité, et par conséquent la lumière réfléchie est polarisée circulairement.

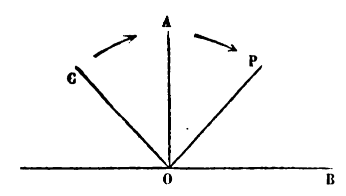
4°. Lorsque l'azimut du plan primitif de polarisation dépasse la limite circulaire, le minimum du rapport des axes de l'ellipse va de nouveau en augmentant.

Le tableau suivant met ces derniers résultats en évidence: α y désigne l'azimut du plan primitif de polarisation; ρ le rapport des axes de l'ellipse des vibrations réfléchies; l'incidence de la lumière est d'ailleurs l'incidence principale.

α	45°0′	80°0′	85°0′	85°45′	85°55′	86°0′	87°0′
ρ	104,00	0,96	1,58	1,17	1,04	1,12	1,82.

On peut déduire de cette table que la valeur de la *limite circulaire* est de 85°52′.

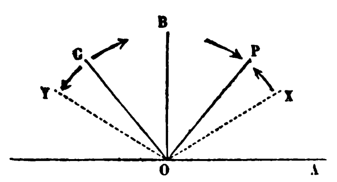
5°. Soit OA le plan d'incidence, OP le plan primitif de



polarisation; si l'azimut POA de ce plan primitif est plus grand que la limite circulaire, le grand axe de l'ellipse sous

l'incidence normale est dirigé dans le plan OC symétrique du plan primitif par rapport au plan d'incidence; l'incidence venant à varier, le grand axe se déplace dans le sens indiqué par les flèches de la figure ci-contre, de manière à se trouver dans le plan d'incidence sous l'incidence principale, et dans le plan primitif sous l'incidence parallèle à la surface.

6°. Si l'azimut du plan de polarisation a dépassé la limite circulaire, les choses se passent tout différemment. Soient encore OA le plan d'incidence, OP le plan primitif



de polarisation, le grand axe de l'ellipse, sous l'incidence normale, prend une position OC telle, que l'angle COA soit supplémentaire de l'angle POA; l'incidence venant à varier, le grand axe de l'ellipse se déplace d'abord de OC jusqu'en OY, puis revient en arrière de manière à être perpendiculaire au plan d'incidence sous l'incidence principale; l'incidence augmentant encore, le grand axe de l'ellipse se déplace de OB vers OX, et revient ensuite de OX vers OP, de manière à coïncider avec OP sous l'incidence parallèle à la surface.

Les expériences sur la réflexion de la lumière sous divers azimuts ont donné à M. Haughton diverses valeurs de l'incidence principale (définie par les propriétés précédentes); la moyenne de ces valeurs, très-approchées les unes des autres, s'est trouvée égale à 55° 1'. D'après la loi de Brewster, la tangente de cet angle devrait être égale à l'indice de réfraction, c'est-à-dire à 1,623. On trouve au contraire

$$\tang 55° 1' = 1,429.$$

Mémoire sur la composition des Couleurs; par M. Helmholtz (1).

Dans un premier Mémoire sur la composition des couleurs, qui a été analysé au tome XXXVI de ces *Annales*, M. Helmholtz a fait connaître que la combinaison du jaune et de l'indigo du spectre produit du blanc. De nouvelles expériences l'ont conduit à généraliser ce résultat, en démontrant qu'il existe dans le spectre une infinité de groupes binaires de rayons dont la combinaison produit un blanc parfait; à l'exception du vert pur, toute couleur simple du spectre a une autre couleur simple pour couleur complémentaire.

La méthode dont M. Helmholtz avait fait usage dans ses premières recherches, et qu'il est inutile de rappeler ici, n'était pas très-propre à la recherche des groupes binaires de couleurs complémentaires. La combinaison des couleurs s'effectuait dans un espace extrêmement resserré, compris entre des régions diversement colorées, dont le voisinage pouvait être la cause d'un grand nombre d'illusions. Dans ses nouvelles recherches, M. Helmholtz s'est servi d'une méthode indiquée par M. Léon Foucault (2), qui n'est autre chose qu'un perfectionnement de la méthode décrite par Newton dans la cinquième et la onzième proposition de la seconde partie du premier livre de son *Optique*.

Les rayons solaires, introduits par une fente étroite dans une chambre obscure, sont reçus sur un prisme de flint placé à quelque distance (environ à 3 mètres dans les expériences de M. Helmholtz); le faisceau émergent du prisme rencontre d'abord un diaphragme rectangulaire qui arrête les bords du faisceau, colorés par suite de la dispersion, et ensuite une lentille achromatique, de manière qu'au foyer conjugué de l'ouverture de la chambre obscure on obtient

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XCIV, page 1, janvier 1855.

(2) M. Foucault a publié la description de sa méthode en 1853 dans le journal le *Cosmos*.

un spectre très-pur où toutes les raies de Fraunhofer sont visibles. Ce spectre est reçu sur un écran qui porte deux fentes étroites dont on peut faire varier à volonté la position et la largeur, de manière à laisser passer seulement deux parties limitées du spectre, choisies comme on voudra dans toute son étendue. Au delà de cet écran est une seconde lentille achromatique. Si l'écran et les fentes dont il vient d'être parlé n'existaient pas, les rayons, rendus convergents par la lentille, donneraient, sur un écran de papier disposé au foyer conjugué du diaphragme rectangulaire placé derrière le prisme, une image parfaitement blanche, sans aucune coloration sur ses bords. Lorsque la lentille ne reçoit que les deux bandes de lumière qui ont traversé les deux fentes étroites, on obtient au même point une teinte plate, parfaitement homogène dans toute son étendue, qui résulte de la combinaison des deux couleurs élémentaires que les fentes laissent passer. On peut d'ailleurs évidemment donner telles dimensions que l'on voudra à l'espace recouvert par cette teinte plate (1).

Par la méthode qui vient d'être décrite, M. Helmholtz a obtenu du blanc, non-seulement en combinant de l'indigo et du jaune, mais encore en combinant du violet et du jaune verdâtre, du bleu et du jaune doré (limite du jaune et de l'orangé), du bleu verdâtre et de l'orangé ou du rouge. Le vert pur seul n'a pu produire du blanc par sa combinaison avec aucune couleur simple du spectre. Le blanc est très-difficile à produire par la combinaison du rouge et du bleu verdâtre. Lorsqu'on l'a obtenu, en donnant une largeur convenable aux deux fentes par où passe la lumière, le plus petit changement dans les proportions des

---

(1) La présence d'un diaphragme qui intercepte les rayons qui viendraient colorer les bords de l'image formée par la seconde lentille et la production d'un spectre pur où les raies sont visibles, sont les deux perfectionnements importants introduits par M. Foucault dans l'expérience de Newton.

couleurs mélangées fait apparaître une coloration très-sensible.

Pour déterminer avec plus d'exactitude les conditions qui règlent la production du blanc résultant du mélange de deux couleurs, M. Helmholtz a mesuré les longueurs d'onde d'un certain nombre de groupes de couleurs complémentaires. A cet effet, il a reçu les deux couleurs mélangées sur un réseau placé au devant de l'objectif d'une lunette. Il a ainsi obtenu deux systèmes de spectres, produits par les deux couleurs simples qui passaient par les deux fentes; en projetant ces spectres sur une échelle divisée en millimètres qui était fixée à l'écran, il a pu aisément en mesurer la déviation et déduire de là la longueur d'onde. Le tableau suivant contient les résultats des expériences. Les longueurs d'onde y sont exprimées en fractions de millimètre.

COULEURS.	LONGUEUR d'ondulation.	COULEURS complémentaires.	LONGUEUR d'ondulation.	RAPPORT.
	mm		mm	
Rouge.........	0,00065645	Vert-bleuâtre..	0,00049240	1,334
Orangé........	0,00060745	Bleu..........	0,00048970	1,240
Jaune doré.....	0,00058526	Bleu..........	0,00048537	1,206
Jaune doré....	0,00057389	Bleu..........	0,00048211	1,190
Jaune.........	0,00056711	Indigo.........	0,00046453	1,221
Jaune.........	0,00056441	Indigo........	0,00046183	1,222
Jaune-verdâtre.	0,00056360	Violet.........	0,00043312 et au-dessous.	1,301

On voit qu'il n'y a pas de rapport constant entre les longueurs d'onde de deux couleurs complémentaires.

L'intensité relative des couleurs qui par leur mélange donnent du blanc n'était pas moins intéressante à déterminer. M. Helmholtz a mesuré, par des procédés micrométriques, la largeur des deux fentes, et ensuite il a réduit la largeur de l'une d'entre elles, jusqu'à ce qu'une tige placée à quelque distance donnât naissance à deux ombres colorées d'égale intensité. En mesurant de nouveau

la largeur des fentes, il a su dans quel rapport il avait fallu altérer l'intensité des couleurs complémentaires pour les amener à l'égalité. Il est à remarquer que ce rapport dépend de l'intensité absolue de la lumière. Le tableau suivant donne les résultats des expériences.

GROUPE De couleurs supplémentaires.	RAPPORT De l'intensité de la seconde couleur du groupe à l'intensité de la première.	
	Lumière vive.	Lumière faible.
Violet et jaune verdâtre............	10	5
Indigo et jaune....................	4	3
Bleu et orangé....................	1	1
Bleu verdâtre et rouge.............	0,44	0,44

A l'occasion de ces expériences, M. Helmholtz s'est occupé avec un soin tout particulier de déterminer l'étendue et la couleur des deux extrémités du spectre. Pour obtenir avec une grande intensité les couleurs placées dans ces deux régions, il s'est servi de la méthode décrite dans son Mémoire *sur l'analyse du spectre solaire et la théorie de Brewster* (1). A l'extrémité la moins réfrangible, quelle que soit l'intensité de la lumière incidente, on ne peut prolonger la partie visible du spectre qu'à une petite distance au delà de la raie A, et la couleur de cette partie paraît toujours d'un rouge sombre, sans jamais incliner vers le pourpre ou le violet. Si la lumière incidente est toujours d'une faible intensité, la teinte rouge paraît s'étendre depuis la raie A presque jusqu'à la raie C; à mesure que l'intensité augmente la teinte orangée apparaît dans l'espace compris entre B et C et le jaune pur vers C. Du côté de l'extrémité la plus réfrangible, le spectre visible

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XXXVII, page 73, note.

s'étend bien au delà de la raie H, et l'on peut reconnaître à l'œil toutes les raies dont M. Stokes et M. Edmond Becquerel ont démontré l'existence. La couleur de la partie du spectre qui est au delà du violet ordinaire paraît d'un gris bleuâtre, sans aucun mélange de pourpre. Le violet du spectre paraît seulement prendre une teinte légèrement rose, lorsque son intensité est faible.

Note sur la sensibilité de la rétine pour les rayons les plus réfrangibles du spectre solaire ; par M. Helmholtz (1).

M. Helmholtz a repris les expériences sur les rayons les plus réfrangibles du spectre indiquées à la fin du précédent Mémoire, en substituant aux prismes et aux lentilles de verre des prismes et des lentilles de quartz qui laissent passer en bien plus grande proportion les rayons plus réfrangibles que le violet. L'angle réfringent du prisme de quartz était de 50 degrés, et l'axe optique était dirigé suivant une perpendiculaire au plan bissecteur de cet angle, de façon que dans la position du minimum de déviation le prisme ne donnait naissance qu'à un seul spectre. Derrière le prisme était placée une lentille de quartz d'environ 50 centimètres de distance focale, dont l'axe optique coïncidait avec l'axe de cristallisation. La lumière étant introduite dans la chambre obscure par une large ouverture rectangulaire, il se produisait au foyer conjugué de l'ouverture un spectre très-intense, mais très-impur. Une portion très-limitée de ce spectre était isolée par une fente étroite et reçue sur un deuxième prisme de quartz, derrière lequel l'œil était placé. M. Helmholtz a reconnu de la sorte au spectre une bien plus grande étendue visible que dans ses premières expériences, mais il n'a pu déterminer exactement la position des raies dans cette partie du spectre ; la distance de sa vision distincte, qui était d'environ 50 centimètres

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XCIV, page 207 ; février 1855.

pour les rayons violets, s'étant réduite à 14 pour les rayons au delà du violet, pour arriver à cette détermination il a dû modifier l'arrangement de ses expériences.

La lumière solaire a été introduite dans la chambre obscure par une fente très-étroite, de façon que le premier prisme et la lentille de quartz ont donné un spectre très-pur. Dans la portion de ce spectre plus réfrangible que le violet, on a placé une fente large qu'on a regardée au travers d'un second prisme de quartz. On a vu ainsi la couleur de la lumière qui éclairait cette fente, débarrassée de la lumière blanche diffuse, mais il est clair qu'on n'a dû apercevoir aucune raie. C'est en mettant à la place de la fente un morceau de papier trempé dans une dissolution de sulfate de quinine qu'on a rendu les raies visibles, de manière à déterminer exactement la partie du spectre soumise à l'observation. Il est résulté des expériences que tous les rayons qui sont rendus perceptibles par la fluorescence du sulfate de quinine sont visibles directement par l'œil.

M. Helmholtz s'est demandé si la visibilité des rayons extrêmes du spectre ne résulterait pas d'une fluorescence de la rétine. En étudiant la rétine d'un homme mort depuis dix-huit heures, il a reconnu qu'elle était très-légèrement fluorescente et que la lumière qu'elle diffusait avait une teinte d'un blanc verdâtre fort différente de la teinte des rayons plus réfrangibles que les rayons violets. Ce n'est donc pas en vertu de la fluorescence de la rétine que ces rayons nous sont perceptibles; mais il est probable que leur véritable teinte nous échappe: la teinte que nous leur attribuons résulte du mélange de leur teinte naturelle et de la teinte développée par la fluorescence de la rétine.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai.			MIDI. Temps vrai.			3 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			6 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			9 HEURES DU SOIR. Temps vrai.			MINUIT. Temps vrai.			THERMOM.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom à 0°.	Thermom. extér fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	Maxima.	Minima.		
1	750,72	0,8	0,0	752,77	0,2	—0,5	752,73	—0,2	—0,8	754,56	—1,6	—2,3	755,43	—3,2	—3,6	756,45	—7,0	—7,5	1,1	0,6	Couvert; nuageux......	O.N.O. frais
2	754,93	—3,4	—4,5	753,38	—0,8	—1,2	752,63	0,8	—*0,3	751,44	0,8	0,4	750,40	1,4	0,8	743,57	1,8	1,1	[illegible]	—7,1	Couvert............	E.
3	747,14	2,8	3,5	747,43	8,7	7,4	746,95	11,6	9,8	746,76	7,8	7,7	746,60	6,8	6,5	745,76	7,0	6,5	12,5	—2,5	Nuag.; sol.; beau au zén.	S. E.
4	743,15	5,9	5,4	742,61	7,0	6,4	741,06	8,6	10,2	740,87	6,0	5,3	741,66	5,8	5,3	741,67	5,2	*4,5	10,1	4,7	Couvert............	S. S. E.
5	741,84	4,4	4,0	741,72	6,8	5,5	741,19	7,1	6,2	741,43	5,0	4,6	741,02	4,6	4,5	740,87	4,0	3,7	10,3	3,7	Couvert............	S. S. O.
6	741,02	2,8	*2,0	741,25	5,3	»	741,51	6,3	6,2	742,27	5,6	6,0	743,18	4,4	4,5	744,51	2,0	1,7	6,1	2,3	Couv.; brouill. tr.-lég.	S. S. E.
7	748,32	2,1	*2,0	748,97	3,5	3,5	749,11	3,8	3,4	750,09	2,0	2,4	750,17	1,0	1,8	750,36	0,7	1,0	6,8	1,8	Couv.; brouill. tr.-lég.	S.
8	748,56	2,4	1,5	747,47	5,6	5,5	746,40	7,9	7,7	746,84	5,4	5,5	747,68	3,4	3,9	749,01	1,7	2,0	8,0	1,6	Très-nuageux.........	N. E.
9	750,66	0,9	1,0	750,43	1,1	1,0	750,16	0,6	0,6	750,58	0,0	0,3	750,64	0,2	0,1	750,91	—0,6	0,0	1,5	0,7	Couvert...............	N. E.
10	751,46	—2,1	—2,0	751,06	—2,0	—1,7	751,01	—1,8	—1,8	750,20	—2,5	—2,0	749,65	—3,0	—1,5	748,72	—2,4	—2,2	—1,5	—2,3	Couvert...............	N. N. E.
11	745,00	—1,6	—2,0	743,69	—1,4	—1,7	741,68	—0,9	—1,0	740,97	—1,1	—0,8	740,27	—0,8	—0,5	738,84	—1,7	—1,5	—0,6	—3,0	Couvert...............	N.
12	739,11	—2,7	—2,0	739,44	—1,9	—1,8	740,06	—0,8	—6,0	740,72	—2,2	—2,0	741,85	—4,2	—4,0	741,59	—4,8	—4,2	0,3	—2,8	Couvert; neige.......	N. N. O.
13	739,81	—5,5	—5,5	738,36	—3,0	—3,8	736,68	—3,2	—2,8	735,73	—3,8	—3,5	735,52	—6,0	—5,5	734,47	—6,1	—5,5	—2,9	—5,7	Eclaircies............	N. fort.
14	733,65	—6,7	—6,5	735,68	—5,5	—5,4	736,57	—2,9	—3,0	739,59	—3,0	—2,5	741,96	—4,0	—4,0	743,80	—5,8	—5,9	—2,8	—7,0	Couvert; neige.......	N. fort.
15	749,94	—3,4	—4,0	751,31	—1,3	—2,0	753,24	—0,9	—1,2	754,61	—3,2	—2,7	756,83	—4,7	—4,5	756,87	—7,0	—6,9	—0,2	—5,9	Couvert; éclairc. au N.	O. 1/4 N.O.
16	755,89	—8,2	—7,5	753,64	—4,9	—5,5	751,49	—5,0	—5,0	749,39	—5,8	—5,5	747,71	—5,7	—5,5	746,01	—5,6	—5,5	—4,5	-10,3	Couvert............	E.
17	749,72	—7,7	—8,0	750,14	—5,1	—5,5	750,33	—3,4	—3,8	751,54	—5,8	—5,6	752,37 (1)	—7,6 (1)	—7,5 (1)	752,71	—8,8	—8,5	—3,3	—8,5	Quelques éclaircies...	N.
18	755,22	—8,4	—7,7	755,71	—6,3	—6,0	754,83	—5,0	—5,0	754,66	—6,0	—5,8	754,47	—7,1	—6,8	754,97	—8,9	—8,5	—2,8	-10,3	Couvert...............	E. N. E.
19	755,59	—7,0	—7,2	754,91	—3,2	—3,3	753,08	—2,2	—2,1	752,38	—2,9	—2,5	750,96	—4,4	—4,4	749,98	—4,8	—5,0	—2,1	—9,9	Couvert...............	E. N. E.
20	745,52	—5,6	-5,5*	745,54	—3,9	—4,5	746,24	—3,4	-3,6*	746,90	—3,4	—3,3	748,44	—2,5	-2,4*	749,75	—5,4	—5,2	—3,4	—9,2	Couvert...............	E. N. E. m.
21	754,56	—6,6	—6,3	754,97	—3,2	—3,3	755,08	—2,8	—3,0	755,15	—3,5	—3,4	755,39	—3,4	—3,5	755,35	—3,1	—2,8	—2,0	—9,8	Découvert; vapeurs...	N. O.
22	756,06	—0,6	—0,6	756,15	2,9	1,0	755,92	3,1	1,0	756,15	0,9	1,2	756,48	0,3	0,0	756,46	0,2	0,1	4,2	—5,6	Couvert...............	S.S.O. cal.
23	755,76	—0,1	*0,0	755,37	0,4	0,5	755,25	1,9	»	756,27	1,6	2,5	757,41	1,4	1,8	758,52	1,0	1,2	2,4	—0,3	Couvert; vapeurs.....	E.S.E. cal.
24	759,80	1,8	2,0	759,19	3,5	3,4	757,46	2,8	2,5	755,59	1,4	2,1	754,50	1,8	1,5	751,34	1,9	1,5*	5,4	—0,9	Couvert...............	S.
25	747,51	5,4	5,3	747,60	6,5	6,3	746,43	7,9	7,4	745,76	6,8	6,4	746,05	6,3	*6,4	744,82	6,5	6,3	8,3	1,2	Couvert...............	S. modéré.
26	755,81	7,6	*7,5	746,58	9,8	*9,5	744,04	9,6	*9,0	747,92	8,4	*8,6	749,54	8,0	8,0	750,12	7,2	7,4	10,2	5,4	Couvert; pluie légère.	S. O.
27	754,05	3,5	3,5*	753,53	4,4	4,0	752,68	5,0	4,9	751,84	4,6	4,9	750,96	4,6	4,5*	750,27	5,1	5,3*	5,1	3,4	Couvert...............	O.N.O.
28	752,70	6,7	6,5*	753,68	9,4	8,6	754,24	9,2	9,3	755,20	8,6	8,7	756,23	8,4	8,5	756,17	6,7	7,0	9,4	6,1	Couvert...............	S.S.O.

(1) Cette observation a été faite à 10 heures du soir.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 36^{mm},45 ; terrasse. 33^{mm},08.

NOTA. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre, qui n'est, jusqu'à nouvel ordre, qu'un thermomètre d'essai, était mouillé par la pluie.

RECHERCHES CHIMIQUES

Sur l'huile de ricin et sur l'alcool caprylique qui en résulte ;

PAR M. JULES BOUIS.

✓

Mon travail est divisé en deux parties.

Dans la première, je retrace les travaux exécutés sur l'huile de ricin, et j'indique les réactions nouvelles que j'ai obtenues.

Dans la seconde, je m'occupe de la préparation de l'alcool caprylique, de ses propriétés et des composés auxquels il peut donner naissance.

Ces recherches ont été commencées dans le laboratoire de M. Dumas, et continuées ensuite dans celui de M. Peligot; il me suffit de citer les noms de ces deux bienveillants académiciens pour faire voir que les conseils ne m'ont pas manqué toutes les fois que j'ai eu recours à leur science.

PREMIÈRE PARTIE.

Huile de ricin.

Les propriétés de l'huile de ricin sont si différentes de celles des autres corps gras, que l'on n'est pas étonné de voir que cette substance ait été étudiée par un grand nombre de chimistes, et, malgré leurs beaux travaux, on trouve encore que son histoire est très-incomplète.

Depuis longtemps j'avais entrepris sur cette huile des recherches que j'ai été obligé plusieurs fois d'interrompre, et dans ces intervalles j'ai été devancé par des publications sur le même sujet. Nous ne devons pas nous en plaindre, car rappeler les noms de MM. Bussy, Williamson, Tilley, Playfair, etc., c'est assez dire que la science y a gagné. Je demanderai cependant la permission de décrire l'histoire de ce corps, en m'arrêtant particulière-

ment sur les travaux qui n'ont pas fait le sujet des études d'autres chimistes.

Provenances; usages. — Le ricin commun, *Ricinus communis*, vulgairement appelé *Palma christi*, de la famille des Euphorbiacées, se trouve en grande abondance en Afrique, dans l'Inde et dans certaines parties de l'Amérique, où il forme des arbres de plusieurs mètres d'élévation ; dans nos climats, le ricin est une plante herbacée, qui meurt chaque année après avoir fleuri et donné ses fruits.

La rapidité avec laquelle le ricin se propage a fait songer à son emploi, borné jusqu'à présent à fort peu de chose.

De toutes les graines oléagineuses, celles du ricin sont les plus riches en huile; elles en renferment de 60 à 64 pour 100. Cette huile, extraite par la simple expression ou par le moyen de l'eau bouillante, est fréquemment administrée comme purgative dans nos contrées. Il paraît que son action n'est pas la même sur tous les individus; car les Chinois, après l'avoir fait bouillir avec du sulfate d'alumine et du sucre, en assaisonnent leurs aliments, sans en ressentir les mêmes effets.

Dans les pays peu civilisés, cette huile sert à l'éclairage; et, d'après ce que m'a rapporté M. Boussingault, en Amérique on choisit souvent les graines les plus grosses, on en forme une espèce de chapelet, en les enfilant au moyen d'un fil de fer, et on s'en sert comme d'un flambeau en allumant les graines.

On a fabriqué avec la plante du ricin des liens, des cordes, des filets de pêche, de la toile, et même du papier. Mais ces usages ont été très-restreints, et je crois tout à fait abandonnés.

Plusieurs communications ont été faites récemment à l'Académie des Sciences relativement à une variété de vers à soie (*Bombyx cynthia*) se nourrissant des feuilles du ricin. Si, comme il y a lieu de le croire, les essais répondent aux espérances que l'on a conçues, la culture du ricin

prendrait un grand développement dans le Midi et en Algérie, et les graines nous fourniraient en grande quantité de l'huile; elle trouverait un débouché assuré si le Gouvernement abolissait ou diminuait le droit d'importation qui pèse d'une manière fâcheuse sur ce produit (1).

L'huile de ricin ne doit en effet son exclusion des fabriques de savons qu'à son prix trop élevé; malgré cette dernière circonstance, nous avons l'espoir que l'industrie se trouvera bientôt enrichie de plusieurs substances dont nous verrons plus loin les applications.

Propriétés; composition. — L'huile de ricin est une huile grasse, transparente, jaunâtre ou verdâtre; son odeur est fade, sa saveur est douce, suivie d'une légère âcreté; elle s'épaissit à l'air, et finit par se dessécher; elle est deux cents fois moins fluide que l'eau à 18 degrés; elle ne se congèle qu'au moyen d'un mélange réfrigérant qui abaisse la température au-dessous de — 15 degrés.

Sa densité est égale à 0,960 à 19 degrés : j'ai trouvé le même nombre sur des échantillons provenant de pays différents.

Cette huile dévie le plan de polarisation, d'après certains observateurs. Ce fait important, que M. Biot avait signalé à mon attention, en m'engageant à étudier au même point de vue les produits de décomposition, n'a pu être constaté par moi, ni par M. Silbermann, à qui j'avais demandé le concours de son expérience.

Cette différence dans les résultats tient-elle à une erreur d'observation ou bien à la qualité de l'huile?

Si, en effet, l'huile de ricin exerçait son influence sur la lumière polarisée, elle s'éloignerait encore par là des autres huiles qui n'ont aucune action. Généralement les huiles grasses sont insolubles dans l'alcool; par exception l'huile

(1) Un décret récent du 20 décembre dernier vient de modifier les tarifs sur les graisses, les huiles et les graines oléagineuses.

de ricin se comporte différemment, et le procédé pour reconnaître la pureté de l'huile est basé sur ce principe. L'alcool absolu la dissout en toutes proportions; l'alcool à 36 degrés en dissout les $\frac{3}{5}$ de son poids.

Par la distillation, l'huile de ricin donne divers produits au nombre desquels on ne trouve pas l'acide sébacique, et, chose curieuse, c'est avec cette huile que nous l'obtenons en grande quantité, par une de ces réactions simples dont la chimie nous offre souvent des exemples.

Des graines de ricin d'Afrique, que je dois à l'obligeance de M. Tresca, m'ont donné 2,49 pour 100 d'azote, et les mêmes graines mondées m'ont fourni 4,42 pour 100.

L'huile extraite n'est pas azotée, elle contient :

	Saussure.	Ure.	Lefort.	
Carbone.....	74,18	74,00	74,58	74,35
Hydrogène...	11,03	10,29	11,48	11,35
Oxygène.....	14,79	15,71	13,94	14,30

Action de la chaleur.

L'huile de ricin soumise à l'action de la chaleur se décompose en donnant des gaz, des acides volatils, des carbures d'hydrogène, de l'acroléine, et une huile volatile. A un certain moment, la matière s'épaissit, se boursoufle, et la cornue se remplit d'une matière spongieuse, élastique, sans odeur et sans saveur, jaunâtre, adhérant légèrement aux doigts; on peut la comparer à la mie de pain mollet; elle est inaltérable à l'air; elle ne se dissout ni dans l'alcool, ni dans l'éther; elle devient friable, si on la lave à l'eau et à l'alcool pour enlever l'acroléine ou les traces d'huile qui pourraient rester adhérentes. Ainsi préparée, elle a été soumise à l'analyse.

$0^{gr},431$ de matière ont donné 1,580 d'acide carbonique et 0,426 d'eau.

Ce qui donne en centièmes : $C = 73,2$, $H = 10,9$.

La formule $C^{36}H^{32}O^{6}$ exigerait : C = 72,97, H = 10,81.

La matière spongieuse a été saponifiée par la potasse ou l'ammoniaque; on a précipité par l'azotate d'argent, qui a formé un sel insoluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, soluble dans l'ammoniaque.

Le chlorure de barium a donné un dépôt blanc, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

1 gramme de sel de baryte a donné 0,321 de sulfate de baryte, soit 21 pour 100 BaO.

La formule

$$\begin{matrix} C^{36}H^{31}O^{6} \\ Ba \end{matrix}$$

exige 21,0 de baryte.

La formation de cette matière spongieuse peut être évitée, et il est facile de distiller complétement l'huile si l'on ne chauffe pas trop fort en commençant; les produits ne sont pas les mêmes que si la masse se boursoufle : dans ce dernier cas, on obtient moins de carbure d'hydrogène et plus d'huile volatile.

MM. Bussy et Le Canu (1), qui les premiers ont étudié l'action de la chaleur sur l'huile de ricin, ont constaté que les produits de la distillation se composent, outre les gaz :

1°. D'huile volatile;

2°. D'acide gras solide, acide ricinique;

3°. D'acide gras liquide, acide élaïodique;

4°. D'eau;

5°. D'acide acétique.

L'acide ricinique est en masse blanche, nacrée; sa saveur est extrêmement âcre; il fond à 22 degrés, se volatilise sans presque éprouver d'altération.

L'acide élaïodique est liquide, jaune, de saveur âcre, se prend en masse cristalline au-dessous de 0 degré.

---

(1) Essais chimiques sur l'huile de ricin (*Journal de Pharmacie*, février 1827).

L'étude de l'huile volatile a été reprise, il y a quelque années, par M. Bussy (1), qui lui a trouvé la composition de l'aldéhyde œnanthylique, $C^{14}H^{14}O^{2}$, et l'a désignée sous le nom d'*œnanthol.*

Action de l'acide hypo-azotique.

Ricinélaïdine; palmine. — M. Poutet, de Marseille, avait trouvé ce fait important, que les huiles non siccatives se transformaient en matière solide, sous l'influence de l'azotate de protoxyde de mercure, et il avait basé un procédé pour reconnaître les falsifications des huiles, sur la rapidité avec laquelle la solidification avait lieu.

Examinant de plus près cette question, M. Félix Boudet fit voir que l'action était uniquement due à de l'acide hypo-azotique, et il proposa l'emploi direct de cet acide seul ou dissous dans l'acide azotique. Ce chimiste donna le nom de *palmine* au produit ainsi obtenu avec l'huile de ricin, la seule des huiles siccatives qui puisse être solidifiée; il avança même que l'acide sulfureux produisait le même effet.

L'huile de ricin présenterait encore sous ce rapport une exception aux autres huiles; je dois avouer que je n'ai jamais pu réussir à la solidifier par ce moyen : je conserve depuis huit ans divers échantillons d'huile de ricin saturée d'acide sulfureux sec ou humide, et aucun changement ne s'est opéré.

M. Saalmüller n'a pas été plus heureux que moi, et il est à supposer que la solidification observée par M. Boudet était due à une cause accidentelle.

La découverte de Poutet, perfectionnée par M. Félix Boudet, devait nécessairement diriger les essais des chimistes dans cette voie qui promettait à l'industrie de grands résultats. Les efforts qui ont été faits depuis lors dans tous

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* 1845 (2e semestre, no 1).

les pays sont restés jusqu'à présent à peu près infructueux. La transformation rapide des corps gras liquides en solides présente cependant un intérêt doublement important au point de vue scientifique et au point de vue industriel. J'ai recueilli sur cette question de nombreux faits que je regrette beaucoup de ne pas pouvoir développer, et que je publierai dans une autre circonstance.

La palmine s'obtient en faisant passer un courant d'acide hypo-azotique dans l'huile de ricin, ou bien en agitant l'huile avec 3 centièmes environ de son poids d'acide azotique, saturé de vapeurs nitreuses. L'huile devient rougeâtre, et elle se prend en masse après un temps plus ou moins long, qui varie suivant certaines circonstances qu'il est difficile de bien préciser. La matière solidifiée est quelquefois cassante, jaune, et ressemble à la cire; d'autres fois, elle reste transparente, vitreuse, et offre dans l'intérieur l'aspect d'une espèce de cristallisation. Ainsi obtenue, la palmine n'est pas pure; il faut la laver à plusieurs reprises à l'eau, qui ne la dissout pas, et la faire cristalliser dans l'alcool; elle se présente alors en petits mamelons blancs, fusibles vers 45 degrés (62 ou 66 degrés Boudet, et à 43 degrés Playfair). La matière une fois fondue se solidifie très-lentement; elle reste à l'état pâteux. Si la purification n'a pas été bien faite, elle se colore à l'air, et finit par devenir couleur chocolat.

Nous verrons plus loin comment elle se comporte sous l'influence de la chaleur.

Les alcalis transforment la palmine en acide palmique, que l'on ne doit pas confondre, comme on le fait souvent, avec l'acide palmitique retiré de l'huile de palme. Aussi, d'accord avec M. Gerhardt, j'adopterai la dénomination d'acide *ricinélaïdique* qui indique mieux son origine et son mode de formation, et par suite la palmine prendra le nom de *ricinélaïdine*.

La ricinélaïdine, par l'action de la potasse très-concen-

trée, se change, comme l'huile de ricin, en acide sébacique, alcool caprylique et en d'autres acides indéterminés.

Acide ricinélaïdique. — L'acide ricinélaïdique (palmique) est blanc, cristallisé en aiguilles soyeuses, groupées autour d'un centre commun ou bien réunies sous forme de palmes. Son point de fusion est à 50 degrés (45 ou 46 degrés Playfair). On le prépare en saponifiant la palmine par la potasse et décomposant le savon par l'acide chlorhydrique; l'acide ricinélaïdique ainsi obtenu n'est jamais pur: il faut le dissoudre plusieurs fois dans l'alcool et le bien exprimer pour le débarrasser d'une matière jaunâtre dont il est imprégné.

Il peut également être obtenu en saponifiant l'huile de ricin, décomposant le savon et faisant agir l'acide hypoazotique sur les acides gras; après 24 heures de contact, les acides sont pris en masse dure fondant vers 40 degrés; on purifie l'acide comme dans le cas précédent.

La composition de l'acide ricinélaïdique ne paraît pas bien établie, malgré son apparence de pureté. M. Playfair (1) le représente par $C^{34} H^{32} O^{5}$ et le suppose anhydre; ses sels sont exprimés par $C^{34} H^{32} O^{5}$, MO.

M. Gerhardt (2) admet que cet acide doit avoir la même composition que l'acide ricinolique contenu dans l'huile de ricin, par analogie avec l'acide élaïdique. C'est aussi mon opinion, que je base d'ailleurs sur la composition de la ricinélaïdine et sur la métamorphose que l'acide ricinélaïdique éprouve sous l'influence de la potasse; comme l'acide ricinolique, il se transforme en acide sébacique et alcool caprylique avec dégagement d'hydrogène. Sa composition est donc exprimée par $C^{36} H^{34} O^{6}$.

Je retrouve dans mes notes des analyses de cet acide faites depuis longtemps et elles me donnent toutes en carbone et

---

(1) Journal l'*Institut*, n° 686, page 70.
(2) *Chimie organique*, tome II, page 767.

hydrogène des nombres plus faibles que ceux de M. Playfair; l'acide que je considère comme le plus pur fondait à 50 degrés et se solidifiait à 48°,5; il a fourni à l'analyse les nombres suivants :

0gr482 de matière ont donné 1,283 d'acide carbonique et 0,499 d'eau;

Ou en centièmes :

		Playfair.			Théorie.
Carbone....	72,59	73,89	73,61	C^{36}...	72,4
Hydrogène..	11,50	11,86	11,84	H^{34}...	11,4
				O^{6}....	16,1

Le palmate d'argent, obtenu par double décomposition, est insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans l'ammoniaque.

I. 0gr,460 de matière ont donné 0,888 d'acide carbonique et 0,327 HO;

II. 0gr,500 de matière ont laissé 0,135 d'argent métallique :

Ce qui donne :

	I.	II.	Playfair.		
Carbone	52,66	»	51,64	52,66	52,64
Hydrogène	7,86	»	8,52	8,23	8,12
Argent	»	27,00	27,26	27,14	27,69
Oxygène	»	»	»	»	»

	Théorie.
C^{36}..................	53,33
H^{33}..................	8,14
Ag..................	26,66
O^{6}..................	11,87

L'acide ricinélaïdique donne des sels qui ne présentent rien de particulier.

L'éther ricinélaïdique, $C^{36}H^{33}O^{5}$, $C^{4}H^{5}O$, fond à 16 degrés; il se prépare par le procédé ordinaire.

Composition de la ricinélaïdine. — M. Playfair consi-

dère la ricinélaïdine comme du ricinélaïdate de glycérine, représenté par $C^{37}H^{34}O^{6} = C^{34}H^{32}O^{5}, C^{3}H^{2}O$.

Il a trouvé :

			Théorie.
Carbone........	72,84	73,06	73,02
Hydrogène......	11,43	11,56	11,18

Mes résultats ne s'accordent pas avec ceux du chimiste anglais, comme l'indiquent les analyses suivantes :

I. $0^{gr},276$ de matière ont donné 0,722 CO^2 et 0,280 HO.

II. $0^{gr},491$ de matière ont donné 1,292 CO^2.

III. $0^{gr},600$ de matière ont donné 1,561 CO^2 et 0,603 HO.

IV. $0^{gr},525$ de matière ont donné 1,371 CO^2 et 0,510 HO.

V. $0^{gr},284$ de matière ont donné 0,744 CO^2 et 0,284 HO.

VI. $0^{gr},471$ de matière ont donné 1,243 CO^2 et 0,470 HO.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone...	71,30	71,76	70,94	71,21	71,44	71,96
Hydrogène.	11,20	»	11,16	10,79	11,11	11,08

et s'accordent avec la formule

$$C^{78}H^{72}O^{14}$$

qui exige

C^{78}.............	468	71,77
H^{72}............	72	11,04
O^{14}.............	112	17,18
	652	

Cette formule peut se dédoubler comme il suit :

$$\underset{\text{Ricinélaïdine.}}{C^{78}H^{72}O^{14}} = \underset{\text{Acide ricinélaïdique.}}{2(C^{36}H^{34}O^{6})} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^{6}H^{8}O^{6}} - 4\,HO.$$

En comparant la composition centésimale de la ricinélaïdine avec celle de l'huile de ricin, on trouve que celle-ci a été oxydée et qu'elle a perdu du carbone ; ce que l'on doit, je crois, attribuer à la séparation d'une substance huileuse,

rougeâtre, et non à l'action de l'acide hypo-azotique qui agit en quantité pour ainsi dire impondérable.

Distillation de la ricinélaïdine. — La ricinélaïdine, soumise à l'action de la chaleur dans une cornue, se réduit en vapeurs qui se condensent sous forme d'un liquide d'abord noir, puis rougeâtre. Lorsque la moitié environ du produit a distillé, la matière de la cornue se boursoufle considérablement, et il est difficile d'empêcher qu'elle ne passe dans le récipient.

Cette matière est noire, élastique, spongieuse et ressemble, sauf la couleur, à celle produite dans la distillation de l'huile de ricin. Il m'est arrivé plusieurs fois en chauffant lentement de pouvoir maîtriser l'opération et de la conduire jusqu'à la fin sans production de matière spongieuse; il se forme alors beaucoup d'acroléine, ainsi que des hydrogènes carbonés solides; dans la cornue il reste un léger résidu charbonneux.

En faisant passer un courant de vapeur aqueuse dans la première moitié du produit distillé, on enlève une huile volatile et il reste un acide fixe.

Cet acide, soumis à l'analyse, a donné :

I. $0^{gr},516$ de matière ont fourni $1,395$ CO^2 et $0,522$ HO;
II. $0^{gr},484$ de matière ont fourni $1,312$ CO^2 et $0,487$ HO :

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.
Carbone........	73,72	73,92
Hydrogène.......	11,23	11,19
Oxygène........	»	»

Je ne cherche pas à lui assigner une formule, ne l'ayant pas assez examiné.

Œnanthol. — L'huile volatile, séparée des matières étrangères, est un liquide incolore, d'une densité de 0,827 à 17 degrés, d'une odeur forte; sa saveur est âcre et brûlante; elle exerce une action sensible sur la vessie, car

toutes les fois que je me suis occupé de cette substance, les personnes qui étaient au laboratoire en ont ressenti comme moi des effets plus ou moins marqués. Son point d'ébullition est fixe entre 155 et 156 degrés; elle réduit l'azotate d'argent et donne lieu à un miroir métallique; récemment obtenue, elle est neutre aux papiers réactifs; elle s'altère très-vite à l'air. Une certaine quantité conservée sur du chlorure de calcium s'est changée en partie en sel de chaux. Distillée sur l'acide azotique étendu, elle s'est transformée en acide œnanthylique. L'acide sulfurique de Nordhausen se combine à l'huile volatile et produit des sels de baryte, de plomb et de chaux solubles, cristallisant en feuillets nacrés.

Les propriétés que je viens d'indiquer établissent suffisamment que cette huile volatile est l'aldéhyde œnanthylique que M. Bussy a reconnue dans les produits de la distillation de l'huile de ricin.

M. Bertagnini (1) purifie l'œnanthol en se basant sur la propriété que possède ce corps de se combiner avec le bisulfite de soude pour donner le sulfite d'œnanthylsodium $C^{14}\,\overset{H^{13}}{Na}\,O^2,\ 2\,SO^2 + 4\,Aq$. Ce sel, cristallisé dans l'alcool, est décomposé par l'eau bouillante aiguisée d'acide sulfurique.

L'œnanthol s'altère à chaque nouvelle distillation, comme on peut en juger par les analyses qui suivent :

I. $0^{gr},414$ de matière ont donné 1,110 CO^2 et 0,460 HO.

II. $0^{gr},555$ de matière ont donné 1,501 CO^2 et 0,615 HO.

III. $0^{gr},454$ de matière précédente distillée ont donné 1,240 CO^2 et 0,514 HO.

IV. $0^{gr},461$ de matière précédente redistillée ont donné 1,265 CO^2 et 0,520 HO.

V. $0^{gr},467$ de matière précédente distillée au bain d'huile, portion recueillie entre 150 et 157 degrés : 1,293 CO^2 et 0,526 HO.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXXV, page 281.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone	73,11	73,75	74,48	74,82	75,50
Hydrogène....	12,34	12,31	12,57	12,53	12,51
Oxygène......	»	»	»	»	»

	Théorie.	
C^{14}	84	73,68
H^{14}	14	12,28
O^{2}	16	14,04
	114	100,00

et tendraient à faire voir que l'action de l'air ne se borne pas à transformer l'œnanthol en acide œnanthylique qui ne renferme que 64,61 pour 100 de carbone.

Cette rapide altérabilité de l'œnanthol n'a pas permis d'en prendre la densité de vapeur avec certitude ; chaque opération a donné un résultat différent, variable entre 4,08 et 5,01.

Œnanthylène. — L'œnanthol, distillé plusieurs fois sur l'acide phosphorique anhydre, donne un carbure d'hydrogène plus léger que l'eau, soluble dans l'alcool, ayant l'odeur de l'oléène.

Il est isomérique du gaz oléfiant, de l'amylène, etc., d'après les analyses suivantes :

I. $0^{gr},405$ de matière ont donné 1,272 CO^2 et 0,515 HO ;
II. $0^{gr},428$ de matière ont donné 1,336 CO^2 et 0,558 HO :

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	Théorie.		
Carbone	85,64	85,12	C^{14}....	84	85,71
Hydrogène...	14,12	14,48	H^{14}....	14	14,29
	99,76	99,60			100,00

Ce carbure d'hydrogène peut être regardé comme l'œnanthylène $C^{14}H^{14}$. Il bout vers 50 degrés ; le point d'ébullition n'étant pas resté constant, je n'ai pu prendre sa densité de vapeur.

Action de la potasse sur l'œnanthol. — L'œnanthol, distillé sur de la potasse en fragments, se trouve attaqué; il reste dans la cornue une masse boursouflée, spongieuse, contenant de l'œnanthylate de potasse, et il se condense dans le récipient un liquide incolore, d'une odeur forte et dont la composition paraît variable.

MM. Williamson (1) et Tilley (2) ont fait plusieurs analyses de ce liquide; voici les résultats provenant de différentes préparations :

Carbone......	82,1	76,3	76,5	71,8	77,1
Hydrogène	»	12,5	12,4	12,5	12,7
	Williamson.				

Carbone.....	77,7	77,1	78,4	79,28	79,43
Hydrogène ..	12,7	12,7	13,1	13,34	13,38
	Tilley.				

M. Tilley déduit la composition de ce corps des deux dernières analyses et le représente par $C^{14}H^{14}O$, sous le nom d'hydrure d'œnanthyle.

Je n'admets pas cette composition, qui exige

C...... 79,24 H...... 13,21

Je crois plutôt que l'on doit arriver à produire un carbure d'hydrogène, d'après l'analyse suivante faite sur de l'œnanthol distillé deux fois sur la potasse :

0^{gr},374 de portion recueillie entre 120 et 140 degrés ont donné 1,148 d'acide carbonique et 0,484 d'eau :

Ce qui fait en centièmes:

Carbone..............	83,70
Hydrogène............	14,37
	98,07

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXI, page 38.
(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXVII, page 105.

De son côté, M. Williamson a été conduit à envisager l'œnanthol comme un éther œnantho-œnanthylique, analogue à l'éther acétique

$$2(C^{14}H^{14}O^{2}) = C^{14}H^{13}O^{3},\ C^{14}H^{15}O$$

qui se dédoublerait par la potasse en acide œnanthylique et alcool œnanthylique. Son opinion a été basée sur ce fait, qu'en faisant arriver de l'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'œnanthol, l'eau en sépare de l'éther œnanthylique $C^{14}H^{13}O^{3}$, $C^{4}H^{5}O$; mais il n'a pu constater la présence de l'éther chloroœnanthylique $C^{14}H^{15}Cl$, qui aurait dû se former au contact de l'alcool et du gaz chlorhydrique; de plus, le produit de l'action de la potasse sur l'œnanthol contient beaucoup plus de carbone que n'en exigerait l'alcool œnanthylique.

La combinaison que l'acide sulfurique contracte avec l'œnanthol et la production de l'œnanthylène au moyen de l'acide phosphorique anhydre, que j'ai déjà indiquées, viennent à l'appui de la manière ingénieuse d'envisager la constitution de l'œnanthol, et il est probable que l'on parviendra à réaliser son dédoublement, comme MM. Dumas et Peligot l'ont fait pour le blanc de baleine.

Action de l'acide azotique.

Nous avons déjà eu l'occasion de voir que l'huile de ricin ne se comporte pas comme les autres huiles, et nous en avons encore une preuve en comparant les produits de l'oxydation de cette huile par l'acide azotique à ceux fournis par les autres corps gras d'origine végétale.

Lorsqu'on fait agir l'acide azotique étendu sur l'huile de ricin, la réaction est ordinairement vive, et il est prudent d'employer des cornues de grande dimension. Il y a boursouflement, dégagement de vapeurs nitreuses; puis la matière s'épaissit, rougit et devient plus dense que l'acide; il passe à la distillation un liquide contenant beaucoup d'acide

cyanhydrique et d'acide œnanthylique qui vient à la surface du liquide sous forme de gouttelettes huileuses. En poussant l'opération rapidement, la quantité d'acide œnanthylique est considérable, et l'on trouve pour résidu dans la cornue un acide blanc qui présente la composition et les propriétés de l'acide subérique. Si, au contraire, la réaction est lente, la proportion d'acide cyanhydrique est plus forte, et dans la cornue, avant que l'huile soit transformée en acide subérique, il se dépose des cristaux bien définis, cristallisant comme le sel ammoniac en fougères; ces cristaux sont durs, peu solubles dans l'alcool et l'eau; par l'action de la chaleur ils fondent, se boursouflent, dégagent des vapeurs acides en se volatilisant. Le sel de baryte est soluble dans une grande quantité d'eau; le sel d'argent fait explosion lorsqu'on le chauffe. Ce corps, qui a toutes les propriétés des acides, est un acide nitré représenté par

$$\frac{C^{14}\,H^{17}\,O^{20}}{3\,(Az\,O^{4})};$$

c'est ce qui résulte des analyses :

I. $0^{gr},300$ de matière ont donné 0,460 CO^2 et 0,240 HO;

II. $0^{gr},300$ de matière ont donné 0,461 CO^2 et 0,232 HO;

III. $0^{gr},300$ de matière ont donné 26 centimètres cubes d'azote à 10 degrés sous la pression de 0,757;

Ou en centièmes :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone....	20,90	20,95	»	C^{14}...	84	21,05
Hydrogène..	4,44	4,34	»	H^{17}...	17	4,26
Azote......	»	»	10,34	Az^{3}..	42	10,52
Oxygène....	»	»	»	O^{32}...	256	64,17
					399	100,00

M. Tilley (1), qui a indiqué la préparation de l'acide

(1) *Revue scientifique*, tome VI, page 233.

œnanthylique au moyen de l'huile de ricin, n'a pas mentionné la formation de cet acide nitré.

Action de l'acide chromique.

En faisant agir sur l'huile de ricin un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, il se forme de l'acide œnanthylique et un liquide âcre, réduisant l'azotate d'argent, que M. Arzbœcher (1) considère comme le valéral (l'aldéhyde valérique), $C^{10} H^{10} O^2$.

Action du chlorure de chaux.

Le chlorure de chaux, suivant M. J. Chautard (2), exerce sur l'huile de ricin une métamorphose analogue à celle des différents alcools ou de leurs aldéhydes; il donne naissance à une liqueur jouissant de toutes les propriétés caractéristiques du chloroforme.

Action des alcalis étendus.

Dans leur beau travail sur l'huile de ricin, MM. Bussy et Le Canu ont fait voir que les acides contenus dans cette huile diffèrent totalement des acides fournis par les autres corps gras. D'après ces chimistes, lorsqu'on saponifie l'huile de ricin par une lessive étendue de potasse et qu'on décompose le savon par l'acide chlorhydrique, il se sépare une couche huileuse jaune-rougeâtre, contenant trois acides, qu'ils ont appelés *acide margaritique, acide ricinique, acide élaïodique.*

Le premier se dépose en petite quantité en maintenant le mélange à 12 ou 15 degrés; exprimé et dissous dans l'alcool bouillant, il se sépare par le refroidissement en écailles nacrées; il entre en fusion un peu au-dessus de 130 degrés et se décompose partiellement à la distillation.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome LXXIII, page 202.
(2) Thèse de Chimie, page 36.

L'acide ricinique fond à 22 degrés et distille à une température peu supérieure; on l'obtient par la distillation de la matière huileuse qui reste après la séparation des cristaux d'acide margaritique, moyen qui me paraît devoir être modifié. Enfin, MM. Bussy et Le Canu ont préparé l'acide élaïodique en faisant bouillir avec de l'alcool les papiers brouillards employés dans la préparation de l'acide ricinique; cet acide est liquide, d'une faible odeur et d'une saveur âcre. Il ne se congèle qu'à un froid de plusieurs degrés au-dessous de zéro.

M. Saalmüller (1), ayant repris l'étude de ces acides, n'a pas trouvé une composition constante à la substance que MM. Bussy et Le Canu avaient nommée acide margaritique; une fois, l'analyse s'est accordée avec celle de l'acide stéarique, une autre fois avec celle de l'acide palmitique, et son point de fusion a été trouvé de 74 degrés au lieu de 130 degrés.

Après la séparation des cristaux, le résidu ne constitue, d'après M. Saalmüller, qu'un seul acide, l'acide ricinoléique, qu'il a purifié par le procédé dont M. Gottlieb s'est servi pour la purification de l'acide oléique. M. Saalmüller a préparé et analysé un grand nombre de sels qui l'autorisent à admettre pour l'acide ricinoléique la formule

$$C^{38} H^{36} O^{6}.$$

L'acide sulfureux n'a eu aucune action sur cet acide ni sur l'huile.

MM. Svanberg et Kolmodin (2), sans s'occuper des acides solides, ont conclu de l'analyse du sel de baryte que l'acide liquide a pour composition $C^{36} H^{34} O^{6}$ et ils l'ont désigné sous le nom d'*acide ricinolique*.

Plusieurs fois j'ai vainement essayé d'isoler les acides

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXIV, page 108.
(2) *Journal für praktische Chemie*, tome XLV, page 431.

solides de l'huile de ricin; il y en a cependant au moins un, on ne peut le nier : mais il existe en quantité très-minime, et je suis disposé à croire qu'il ne se trouve pas toujours en égale proportion et que l'huile qui dépose spontanément des flocons solides doit en fournir beaucoup plus.

Depuis longtemps on a signalé dans l'huile de ricin la présence de corps solides; M. Kohl parle d'une masse grenue fusible à la chaleur de la main; M. Boutron-Charlard qui, en dehors de ses titres scientifiques, s'est acquis une réputation justement méritée pour la préparation de l'huile de ricin, a fait une observation semblable; j'ai aussi constaté la formation d'une matière solide. Plus heureux que moi, M. Scharling (2) a pu débarrasser de l'huile adhérente un dépôt semblable cristallisé dans une forme cubique. En saponifiant ce corps gras fusible à 40 degrés, M. Scharling a obtenu un acide fondant à 72 degrés et ayant beaucoup de rapports avec l'acide palmitique dont il possède la composition.

Quant à l'acide liquide fourni par l'huile de ricin, j'ai reconnu qu'il avait la composition de l'acide ricinolique $C^{36} H^{34} O^{6}$.

1gr,027 de sel de baryte ont donné 0,320 de sulfate de baryte: ce qui fait 20,45 pour 100 de baryte, et la formule exige 20,9.

Le sel de baryte a été obtenu en saponifiant incomplétement les acides par l'ammoniaque et précipitant par le chlorure de barium. Ce sel, d'abord traité par l'alcool froid, a été repris par l'alcool bouillant qui a laissé déposer une matière cristalline blanche, friable, s'altérant à l'air. Le sel de baryte fond très-facilement; il devient alors transparent et cassant sans avoir perdu de son poids.

La composition de l'acide ricinolique se trouve justifiée

(1) *Journal für praktische Chemie*, tome XLV, page 434.

par la production de l'amide, que nous allons étudier, et par la réaction qui produit l'alcool caprylique et l'acide sébacique.

Action de l'ammoniaque.

Ricinolamide. — M. Boullay (1) a fait voir, il y a quelques années, que l'ammoniaque produit avec l'huile d'olive une substance solide, dérivant de l'acide margarique et qu'il a appelée *margaramide;* il a annoncé en outre que plusieurs huiles se solidifient sous l'influence du même agent, et comme il n'a pas examiné ces produits, on a pu croire qu'il leur attribuait la composition de la margaramide. Dans deux Mémoires présentés à l'Académie des Sciences (2), j'ai déjà constaté que l'huile de ricin donne naissance à la ricinolamide, différant par ses propriétés et sa composition de la margaramide, et que l'huile de médicinier produit une amide complétement distincte des deux autres.

M'appuyant sur ces faits et sur d'autres analogues qui seront prochainement publiés par M. Carlet, je puis généraliser le phénomène en admettant qu'à chaque corps gras neutre correspond au moins une amide particulière.

La ricinolamide, $C^{36}H^{35}AzO^{4}$, est solide, blanche, cristallisant en mamelons, fusible à 66 degrés en un liquide transparent qui devient opaque et cassant par le refroidissement; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; elle brûle avec une flamme fuligineuse; en contact avec l'acide sulfurique concentré, la ricinolamide se décompose et se colore fortement en rouge; l'acide étendu ne produit aucune coloration, forme du sulfate d'ammoniaque et met l'acide ricinolique en liberté. Les autres acides minéraux agissent de la même manière. La potasse ne l'attaque pas à froid; à chaud, elle dégage de l'ammo-

(1) *Journal de Pharmacie,* tome V, page 329.
(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences,* t. XXXIII et XXXIX.

niaque si elle est très-concentrée, et il se fait du ricinolate de potasse.

Préparation de la ricinolamide. — Pour obtenir la ricinolamide, on fait passer un courant de gaz ammoniac sec dans une dissolution alcoolique d'huile de ricin et on abandonne le mélange à lui-même. Il se forme deux couches distinctes dont l'une disparaît petit à petit, et l'on voit ensuite se déposer, sur les parois du vase, une matière blanche; quelquefois le tout se prend en masse, si la quantité d'alcool n'est pas assez forte pour dissoudre l'amide formée. Après trois ou quatre mois de contact, on évapore au bain-marie la liqueur alcoolique et l'on obtient une masse blanche que l'on exprime et que l'on purifie par des cristallisations dans l'alcool; ou bien on ajoute de l'eau, dans la dissolution alcoolique, qui précipite l'amide; on filtre, on presse et on termine la purification au moyen de l'alcool.

On arrive beaucoup plus rapidement au même résultat en opérant, comme le fait M. Carlet, dans une bouteille très-forte, bien bouchée et chauffée dans un bain d'eau salée; trois ou quatre jours suffisent pour la transformation totale de l'huile.

La ricinolamide a fourni les résultats suivants à l'analyse :

I. $0^{gr},563$ de matière ont produit $1,463$ CO^2 et $0,590$ HO.
II. $0^{gr},337$ de matière ont produit $0,890$ CO^2 et $0,360$ HO.
III. $0^{gr},417$ de matière ont produit $1,063$ CO^2 et $0,440$ HO.
IV. $0^{gr},712$ de matière ont produit $1,824$ CO^2 et $0,712$ HO.
V. $0^{gr},352$ de matière ont produit $0,947$ CO^2 et $0,383$ HO.
VI. $0^{gr},320$ de matière ont produit $0,850$ CO^2 et $0,340$ HO.

Tous les dosages d'azote, moins un, ont été exécutés par la méthode de M. Peligot.

(10^{cc} d'acide $= 0,0875$ Az pour VII, VIII, IX et X.)

VII. $0^{gr},749$ de matière :

10^{cc} d'ac. titré exigent $30^{cc},3$ de dissolution alcaline.
10^{cc} d'ac. titré exigent $19^{cc},5$ de dissol. alcal. après la combust.

$10^{cc},7$

VIII. $0^{gr},686$ de matière : 10^{cc} 30,1 avant.
10^{cc} 18,9 après.
11,2

IX. $0^{gr},625$ de matière : 10^{cc} 29,5 avant.
10^{cc} 20,5 après.
9

X. $0^{gr},725$ de matière : 10^{cc} 30 avant.
10^{cc} 19 après.
11

XI. $0^{gr},408$ de matière : 10^{cc} 30,8 avant.
(10^{cc} d'acide = 0,175 Az.) 10^{cc} 27,7 après.
3,1

XII. $0^{gr},665$ de matière : 10^{cc} 30,8 avant.
(10^{cc} d'acide = 0,175 Az.) 10^{cc} 25,6 après.
5,2

XIII. $0^{gr},785$ de matière brûlée avec l'oxyde de cuivre ont donné 31 centimètres cubes d'azote à 18°5 et sous la pression de 0,760 à 21 degrés.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone...	70,86	72,05	69,51	69,8	73,36	72,43
Hydrogène..	11,64	11,86	11,72	11,4	12,09	11,80
Azote....	»	»	»	»	»	»
Oxygène....	»	»	»	»	»	»

	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.
Carbone...	»	»	»	»	»	»	»
Hydrogène.	»	»	»	»	»	»	»
Azote.....	4,00	4,74	4,27	4,41	4,28	4,48	4,52
Oxygène...	»	»	»	»	»	»	»

et conduisent à la formule

$$C^{36} H^{35} Az O^{4}$$

qui exige :

C^{36}............	216	72,72
H^{35}............	35	11,78
Az............	14	4,71
O^{4}............	32	10,79
	297	100,00

C'est donc l'amide de l'acide ricinolique, puisqu'on peut la représenter par le ricinolate d'ammoniaque moins les éléments de l'eau :

$$C^{36} H^{33} O^{5}, Az H^{3}, HO - 2 HO = C^{36} H^{35} Az O^{4}.$$

Quelques difficultés se présentent pour obtenir cette matière à un grand état de pureté et les analyses ne s'accordent pas toutes exactement ; il ne peut cependant y avoir aucune hésitation sur la composition de l'amide, en observant que, convenablement saponifiée, elle produit l'acide ricinolique. C'est ce qui résulte des données suivantes.

La ricinolamide a donné par la décomposition du savon de potasse un acide liquide, qui a été purifié en se basant sur la propriété qu'il a de former un sel de plomb soluble dans l'éther.

$0^{gr},550$ d'acide ont donné 1,452 d'acide carbonique et 0,570 d'eau :

Ce qui fait

C..................	71,99
H..................	11,51

nombres correspondants à la composition de l'acide ricinolique $C^{36} H^{34} O^{6}$.

Cet acide saturé par l'ammoniaque a été divisé en deux parties : dans l'une on a versé de l'azotate d'argent, dans l'autre du chlorure de barium.

Le ricinolate d'argent est insoluble dans l'eau, très-peu soluble à froid dans l'alcool et dans l'éther; il se dissout facilement dans l'alcool chaud. Desséché dans l'étuve à 100 degrés, il se colore, devient mou; refroidi, il est cassant et facile à broyer; il fond par la chaleur en une masse noirâtre qui brûle en répandant une odeur désagréable; il laisse de l'argent métallique pour résidu.

0gr,800 de sel d'argent ont laissé, par la calcination, 0,213 d'argent, qui représente 0,228 d'oxyde d'argent, soit 26,6 pour 100 d'argent.

La formule

$$\frac{C^{36} H^{33} O^{6}}{Ag}$$

exige 26,6 d'argent.

Le ricinolate de baryte est très-blanc, légèrement soluble dans l'eau froide et dans l'alcool froid; très-soluble à chaud; par le refroidissement il se sépare de sa dissolution alcoolique en lames cristallines; l'ammoniaque le dissout. Il fond vers 100 degrés en une masse visqueuse, s'étirant comme l'acide borique en fils très-cassants, dès qu'ils sont froids, propriétés qui se retrouvent dans le sel de baryte provenant de la saponification de l'huile de ricin.

Action des alcalis concentrés.

Alcool caprylique. — *Acide sébacique.* — La nature de la ricinolamide, sa décomposition en acide ricinolique sont très-simples et paraissent avoir été obtenues avec une grande facilité; cependant, je dois l'avouer, j'ai été souvent arrêté et à plusieurs reprises j'ai abandonné ce travail, désespérant d'arriver à un résultat net et précis. Cet aveu ne surprendra pas les chimistes habitués aux recherches, si je fais observer que le ricinolate de potasse ne se forme qu'à une certaine température et en présence de la potasse à un degré de concentration déterminé. Ces deux conditions n'étant pas remplies, la ricinolamide peut n'être pas altérée.

Si l'on chauffe trop, le ricinolate de potasse qui avait pris naissance se dédouble lui-même en plusieurs produits et la réaction devient alors complexe. Après un grand nombre d'essais je suis parvenu à régulariser parfaitement l'opération.

Lorsqu'on chauffe de la ricinolamide avec de la potasse ou de la soude très-concentrée, il arrive un moment où la matière se boursoufle, et il distille une huile volatile plus légère que l'eau et d'une odeur particulière; nous verrons plus loin que c'est l'alcool caprylique.

Le savon resté dans la cornue et décomposé par l'acide chlorhydrique donne un mélange d'acides parmi lesquels on reconnaît l'acide sébacique, découvert par M. Thenard. La présence de cet acide ayant été constatée, il devenait facile de le séparer des autres en se fondant sur la propriété qu'il possède de se dissoudre dans l'eau bouillante. Par le refroidissement on a obtenu en effet un acide blanc, fondant à 127 degrés et qui a fourni la composition de l'acide sébacique $C^{20}H^{18}O^{8}$ établie par MM. Dumas et Peligot.

$0^{gr},296$ de matière ont donné 0,657 CO^2 et 0,239 HO :

Ce qui fait en centièmes :

			Théorie.	
Carbone....	60,52	C^{20}....	120	59,80
Hydrogène...	8,97	H^{18}.....	18	8,91
		O^{8}....	64	31,29
			202	100,00

L'acide sébacique se trouvant toujours associé à un acide liquide, il était important de savoir si ces deux acides faisaient partie de l'amide, ou si l'acide sébacique se produisait aux dépens de l'autre. Je me suis assuré, par plusieurs expériences, que l'acide sébacique est un produit de la décomposition de l'acide ricinolique.

En saponifiant, en effet, la ricinolamide avec précaution, de manière à ne pas avoir de boursouflement ni de

production d'huile volatile, on obtient, par la décomposition du savon, de l'acide ricinolique exempt d'acide sébacique, preuve que ce dernier ne se trouve pas dans l'amide.

Reprenant ensuite l'acide ricinolique pur et le soumettant à l'action de la potasse très-concentrée, il donne naissance à l'huile volatile et à un grand dégagement d'hydrogène. L'opération étant arrêtée dès que la matière huileuse ne se forme plus, on trouve que le savon est entièrement formé de sébate de potasse. L'acide sébacique est donc fourni par la transformation de l'acide ricinolique en alcool caprylique, acide sébacique et hydrogène, comme le représente l'équation

$$\underset{\text{Acide ricinolique.}}{C^{36}H^{34}O^{6}} + 2(KO, HO) = \underset{\text{Sébate de potasse.}}{C^{20}H^{16}O^{8}K^{2}} + \underset{\text{Alcool caprylique.}}{C^{16}H^{18}O^{2}} + 2H.$$

Sachant que le sébate de potasse se décompose lui-même sous l'influence de la chaleur, on comprend que la réaction ne se présente pas aussi simplement que la formule l'indique, si l'on ne chauffe pas avec précaution.

Après avoir constaté que l'acide ricinolique contenu dans l'huile de ricin éprouvait le dédoublement mentionné ci-dessus, je devais espérer arriver au même résultat par un procédé plus expéditif en agissant directement sur l'huile, et l'expérience a parfaitement réussi.

Jusqu'à présent on a préparé l'acide sébacique par la distillation de l'acide oléique ou des corps gras contenant l'oléine. Cette opération, repoussante par l'odeur, a encore l'inconvénient de ne donner que de très-minimes quantités d'acide sébacique. Le moyen que j'emploie, et qui se trouve décrit plus loin, permet d'obtenir rapidement cet acide en grande quantité et à l'état pur. Dans ce procédé, l'odeur désagréable des corps gras en décomposition est remplacée par l'odeur aromatique de l'alcool caprylique. La facile

production de l'acide sébacique a fourni à M. Carlet l'occasion de l'étudier avec soin, ce qui me dispensera de m'y arrêter.

Essai de l'huile de ricin. — Dans les villes où l'on fait le commerce des huiles de ricin, des contestations se sont souvent élevées sur la nature de ce médicament. A l'emploi habituel de l'alcool pour constater la pureté de l'huile, on peut y joindre celui de la potasse qui ne fait jamais défaut. Pour cela, on met dans une cornue 25 grammes d'huile de ricin, par exemple, on y ajoute 10 à 12 grammes de potasse caustique en dissolution dans le moins d'eau possible, on chauffe, et l'on doit recueillir 5 centimètres cubes environ d'un liquide volatil huileux, plus léger que l'eau. Le mélange des huiles étrangères sera d'autant plus considérable que la proportion d'alcool caprylique sera plus minime.

SECONDE PARTIE.

Alcool caprylique $C^{16} H^{18} O^2$.

Propriétés de l'alcool, usages. — L'alcool caprylique est un liquide parfaitement transparent, incolore, d'une odeur aromatique très-forte et persistante, oléagineux, tachant le papier comme les huiles essentielles, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, l'acide acétique. Il n'exerce aucune action sur le plan de polarisation. Sa densité est égale à 0,823 à 17 degrés; il bout sans décomposition à 180 degrés sous la pression de $0^m,760$. Il brûle avec une très-belle flamme blanche; il dissout très-bien les corps gras, les résines, le soufre, le phosphore, l'iode. Il ne paraît pas s'altérer à l'air; il est attaqué par un grand nombre d'agents. Il réduit à chaud l'oxyde d'argent sec en produisant un très-beau miroir métallique, il est sans action sur l'azotate d'argent. L'acide sulfurique à froid dissout l'alcool caprylique et donne de l'acide sulfocaprylique qui forme des sels cristallisés de baryte, de chaux, de potasse.

A chaud, l'acide sulfurique le transforme en un carbure d'hydrogène liquide isomérique du gaz oléfiant, de l'amylène, etc. Le chlorure de zinc fondu lui enlève de l'eau pour donner naissance au même carbure d'hydrogène. Les acides chlorhydrique, iodhydrique, bromhydrique sont absorbés et produisent des éthers correspondants.

Le chlore agit vivement sur l'alcool caprylique en élevant la température et formant un liquide très-visqueux qui se rapproche beaucoup du chloral.

L'alcool caprylique ne peut être conservé sur le chlorure de calcium, avec lequel il se combine ; le produit qui en résulte est cristallisé en prismes très-déliquescents. La combinaison est plus soluble à froid qu'à chaud dans l'alcool caprylique; souvent, quand on la chauffe, elle se prend en masse qui se redissout par le refroidissement; l'addition de l'eau la détruit, l'alcool se régénère et le chlorure reste en dissolution dans l'eau.

Le potassium, le sodium attaquent l'alcool caprylique, de l'hydrogène se dégage et le métal prend sa place ; ces combinaisons sont décomposées par l'eau.

Les alcalis, à une température élevée, changent l'alcool en hydrogène, en carbures d'hydrogène et en acide.

L'acide azotique le transforme en divers acides gras volatils, parmi lesquels on remarque les acides caprylique, œnanthylique, butyrique, etc.

L'alcool caprylique est un des meilleurs dissolvants connus des matières grasses et des résines, et cette propriété m'a fait songer à l'employer pour la fabrication des vernis. Le copal tendre se dissout dans l'alcool avec la plus grande facilité; il suffit d'y projeter la résine pour la voir disparaître; le copal dur, que l'on a tant de peine à utiliser, se gonfle et finit par se dissoudre; mais il convient d'ajouter des siccatifs à la dissolution, l'alcool conservant toujours son onctuosité, à cause de sa faible volatilité.

L'alcool caprylique peut encore servir dans l'éclairage

pour remplacer avantageusement les liquides ayant pour base l'essence de térébenthine ou les huiles de houille; il n'a pas une odeur désagréable, il brûle avec une très-belle flamme et ne présente pas l'inconvénient dangereux de s'enflammer par l'approche d'une bougie ou de produire des mélanges explosifs.

Employé à faible dose, l'alcool caprylique possède la propriété de détruire ou mieux de masquer l'odeur forte de certains produits restés sans usage, ou ayant peu de valeur.

L'application que l'on fait maintenant des éthers composés à la parfumerie et à la confiserie, nous permet d'espérer que certains dérivés de l'alcool caprylique trouveront aussi leur emploi dans l'industrie.

Préparation de l'alcool caprylique. — J'ai déjà fait voir que, lorsqu'on soumet de l'huile de ricin à l'action de l'ammoniaque, il se forme une amide qui fournit l'acide ricinolique; ce dernier, traité par la potasse concentrée, se dédouble nettement en acide sébacique, alcool caprylique et hydrogène, comme l'indique l'équation

$$C^{36}H^{34}O^{6} + 2(KO, HO) = \underset{K^{2}}{C^{20}H^{16}O^{8}} + C^{16}H^{18}O^{2} + 2H.$$

La formation de la ricinolamide est très-longue; sa purification est difficile et coûteuse; on ne peut donc obtenir par ce procédé qu'une petite quantité d'alcool, et c'est ainsi que je me le procurais dans mes premières expériences; mais, réfléchissant que l'acide ricinolique se trouve dans l'huile de ricin, j'ai voulu constater si la présence des autres acides et de la glycérine n'empêcherait pas la réaction d'avoir lieu; j'ai en conséquence tenté l'essai directement sur l'huile de ricin, et le résultat a été conforme à mes prévisions. Voici comment il convient d'opérer. On saponifie l'huile de ricin par de la potasse ou de la soude et on ajoute ensuite un excès d'alcali, de telle sorte qu'il représente environ la moitié en poids de l'huile employée; on chauffe

modérément dans une cornue, la matière se boursoufle et dégage une odeur très-prononcée de champignons; ensuite le mélange s'épaissit, la mousse tombe et la réaction commence; on observe alors un abondant dégagement d'hydrogène, et l'on voit distiller un liquide huileux, incolore, surnageant l'eau; on continue à chauffer jusqu'à ce qu'il se produise des vapeurs blanches irritantes, d'une odeur désagréable. Il reste dans la cornue une substance grise, ayant l'apparence de la baryte, qui contient les sels de potasse. Cette matière spongieuse, exposée à l'air au moment où elle vient d'être préparée, prend feu; il faut donc la laisser refroidir dans le vase distillatoire ou bien la plonger rapidement dans l'eau. Si l'on emploie un alambic pour opérer en grand, il est prudent de placer entre le chapiteau et le réfrigérant un gros tube en verre servant au besoin de tube de sûreté, et, de plus, de mettre un bouchon de liége à la place de la vis qui ferme l'ouverture destinée à l'introduction des liquides dans l'appareil distillatoire. Il arrive, en effet, quelquefois que le savon, se boursouflant trop, est entraîné dans le serpentin où il se solidifie immédiatement, et le dégagement considérable de gaz ferait sauter l'alambic si l'on ne cassait le tube de verre. Plusieurs fois, dans mes premiers essais, j'ai failli être victime de cette négligence, et je ne saurais trop appeler sur ce point l'attention des chimistes désireux de se procurer l'alcool caprylique.

La réaction a lieu vers 250 degrés; au-dessus de cette température, on s'expose à avoir des produits de décomposition.

En opérant sur des huiles de ricin de différentes provenances, de France, d'Allemagne, d'Amérique, j'ai constamment obtenu le quart en volume ou le cinquième en poids de la quantité d'huile soumise à l'expérience, et le quart en poids d'acide sébacique pur; le restant est constitué par un mélange d'acides, l'un liquide ayant de l'analogie avec l'a-

cide oléique, l'autre solide présentant la composition de l'acide éthalique, comme nous le verrons plus loin.

Purification de l'alcool. — L'alcool caprylique obtenu par la distillation de l'huile sur la potasse est parfaitement incolore, transparent et n'a pas l'odeur désagréable que présentent habituellement les huiles traitées de la même manière; l'alcool n'est cependant pas pur, et, après plusieurs distillations, on trouve dans la cornue un résidu brun, bien que le point d'ébullition de l'alcool paraisse constant. Ce résidu provient de l'action de la potasse sur les acides de l'huile, autres que l'acide ricinolique, ou bien encore sur l'acide sébacique formé. On pourrait supposer que la présence de la glycérine n'est pas étrangère à cette altération : mais il n'en est rien; il est d'ailleurs facile de se procurer le savon de potasse exempt de glycérine en le séparant par l'eau salée; en distillant ce savon avec un excès de potasse ou de soude, on retrouve les mêmes produits. J'ajouterai même que l'acide ricinolique donne de l'alcool caprylique impur, si la température n'a pas été bien ménagée, chose presque impossible à obtenir; car, lorsque le centre de la cornue arrive à la température convenable pour la réaction, les parois sont assez chauffées pour décomposer en partie le sébate de potasse.

Pour se procurer l'alcool très-pur, il ne faut pas s'en tenir à la distillation, en ne recueillant que les portions qui passent, le point d'ébullition étant constant; puisque, dans des opérations faites sur des quantités un peu considérables, j'ai pu distiller plusieurs litres d'alcool à une température fixe de 180 degrés, et l'analyse a indiqué des nombres variables, qui longtemps m'ont fait méconnaître la véritable nature de l'alcool caprylique. Divers échantillons m'ont fourni

Carbone...	71,32	71,49	71,52	72,30	71,32	72,42
Hydrogène.	13,34	13,24	13,34	13,52	13,68	13,84

Je ne suis parvenu à obtenir l'alcool à l'état de pureté qu'en le distillant plusieurs fois sur la potasse en fragments, en changeant la cornue à chaque opération. Il se sépare une matière brune qui diminue après chaque distillation, et l'on finit par avoir l'alcool se réduisant en vapeurs jusqu'à la dernière portion sans même se colorer.

Lorsqu'on opère sur des quantités un peu fortes, on trouve avec la potasse un liquide brun, très-visqueux, provenant évidemment de la décomposition d'un corps associé à l'alcool, et ce qui tend à le prouver, c'est que, lorsqu'on distille l'alcool impur sur l'alcali, on voit à un certain moment une vive réaction s'établir, la masse se boursoufler et le liquide brun se former. Séparé par l'eau de la potasse, ce liquide brun foncé est plus léger que l'eau; par la distillation il se colore en noir et laisse passer un liquide jaunâtre; puis la température s'élève rapidement à 360 degrés, sans que le liquide distille; en chauffant plus fortement, il passe une matière huileuse, d'une odeur forte, irritante, dont la densité moyenne est de 0,860; elle est très-soluble dans l'éther, beaucoup moins dans l'alcool; elle a fourni à l'analyse $C = 81,38$, $H = 13,57$, et il est probable que l'on arriverait à la composition d'un carbure d'hydrogène, si tout l'alcool était enlevé.

Dans le traitement du résidu de 5 à 6 litres d'alcool, la première portion distillée a présenté l'odeur et la saveur caractéristiques de l'œnanthol; comme lui, le liquide a réduit l'azotate d'argent en couche miroitante; c'est peut-être un corps de même nature, et cette observation n'est pas sans intérêt.

Pour nous résumer, après une digression nécessaire, nous voyons donc que l'alcool caprylique s'obtient à l'état de pureté, en traitant l'huile de ricin par la potasse concentrée et en distillant le liquide obtenu sur l'alcali jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de matière brune.

Composition de l'alcool caprylique. — L'alcool ainsi

purifié présente les propriétés que j'ai déjà indiquées, et s'accorde très-bien avec la formule

$$C^{16}H^{18}O^{2} = 4 \text{ volumes de vapeur};$$

c'est ce qui se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},400$ de matière ont donné $1,077\,CO^{2}$ et $0,500\,HO$.
II. $0^{gr},507$ de matière ont donné $1,359\,CO^{2}$ et $0,634\,HO$.
III. $0^{gr},424$ de matière ont donné $1,147\,CO^{2}$ et $0,530\,HO$.
IV. $0^{gr},565$ de matière ont donné $1,524\,CO^{2}$ et $0,705\,HO$.

Ces nombres, traduits en centièmes, donnent :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone.......	73,42	73,09	73,77	73,55
Hydrogène.....	13,88	13,89	13,88	13,86
Oxygène......	»	»	»	»

	Théorie.	
C^{16}.............	96	73,84
H^{18}...............	18	13,84
O^{2}...............	16	12,32
	130	100,00

M. Moschnin (1), de Moscou, que M. Liebig avait chargé de répéter mes expériences, est arrivé aux mêmes résultats en opérant, m'a-t-il dit lui-même, sur de l'alcool provenant de la décomposition d'un éther.

Les densités de vapeur ont été prises par le procédé de M. Dumas; et pour éviter l'action prolongée de l'air à une température élevée sur l'alcool caprylique, je n'ai placé le ballon dans le bain d'huile que lorsque la température de celui-ci était déjà assez élevée.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXXVII, page 111.

L'expérience m'a donné les nombres suivants :

	I.	II.	III.
Température de l'air......	18°	22°	19°
Température de la vapeur..	222°	225°	218°
Excès de poids du ballon..	0,575	0,297	0,822
Capacité du ballon.......	281^{cc}	141^{cc}	385^{cc}
Air restant	1^{cc}	»	»
Baromètre......	0,769 à 19°	0,766 à 22°	0,760 à 15°

	I.	II.	III.
Qui indiquent pour la densité....	4,50	4,54	4,60

Calculée comme fournissant quatre volumes de vapeur, la formule de l'alcool capryliqué donnerait :

C^{16}...........	$0,829 \times 16$	13,264
H^{18}...........	$0,0692 \times 36$	2,591
O^{2}............	$1,1056 \times 2$	2,211
		18,066

$$\frac{18,066}{4} = 4,51$$

La composition de l'alcool caprylique, déduite des analyses et de la densité de vapeur, est en outre basée sur la nature des produits que nous allons successivement étudier; et, si l'on voulait une preuve de plus, sur la manière dont il dérive de l'acide ricinolique, en observant qu'il ne se forme pas d'acide carbonique, ce qui aurait lieu si l'alcool œnanthylique prenait naissance.

Produits qui accompagnent la formation de l'alcool.

Avant d'entreprendre l'examen des composés auxquels l'alcool caprylique peut donner lieu, il est convenable d'indiquer rapidement les acides qui restent en combinaison avec la potasse après la préparation de l'alcool.

La matière spongieuse restée dans l'alambic, étant décomposée par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, donne une masse blanche qui cède à l'eau bouillante l'acide sébacique. Après l'épuisement complet, il reste comme

résidu un liquide très-foncé, très-visqueux, d'une odeur assez agréable et dont le poids s'élève à 50 pour 100 environ de celui de l'huile employée. Ce mélange d'acides traité par la soude donne un savon très-blanc, très-dur et pouvant être utilisé avantageusement dans les fabriques de savon d'acide oléique pour communiquer à celui-ci plus de consistance et plus de blancheur.

Par une exposition dans un lieu frais, il se dépose une grande quantité d'un acide blanc, cristallisé en mamelons, que l'on peut isoler par décantation et pression, et purifier ensuite par l'alcool.

L'acide liquide est très-coloré, très-peu fluide; il ne se prend qu'en partie par l'acide hypo-azotique. La manière dont il est obtenu indique assez que l'on ne peut se le procurer assez pur pour l'analyser.

L'acide solide est blanc; il fond à 62 degrés; il se sépare de l'alcool en mamelons, sans cristalliser. Sa composition est celle de l'acide éthalique, $C^{32}H^{32}O^4$, comme cela résulte des données qui suivent :

I. 0gr,400 de matière ont donné 1,100 CO^2 et 0,459 HO.

II. 0,400 de matière d'une deuxième préparation ont donné 1,102 CO^2 et 0,453 HO.

	I.	II.		Théorie.	
Carbone.....	74,99	75,12	C^{32}....	192	75,00
Hydrogène...	12,73	12,56	H^{32}....	32	12,50
Oxygène.....	»	»	O^4....	32	12,50
				256	100,00

Cet acide a fourni de l'éther éthalique, $C^{32}H^{31}O^3,C^4H^5O$, se solidifiant à 29°,5.

0gr,524 de matière ont donné 1,452 CO^2 et 0,666 HO.

		Calcul.	Expérience.
C^{36}...........	216	76,05	75,91
H^{36}...........	36	12,67	12,70
O^4...........	32	11,28	»
	284	100,00	

Il est probable, il est certain même que la nature des acides dont je viens de parler varie selon la température à laquelle l'opération a lieu. Par une trop forte chaleur, les sels de potasse se décomposent et donnent naissance à des produits d'une odeur pénétrante; les acides liquides deviennent plus abondants au détriment des acides solides; il y a donc perte réelle qu'il faut éviter.

Action du potassium et du sodium sur l'alcool caprylique.

Alcool caprylique potassé ou sodé $\begin{matrix} C^{16}H^{17}O^{2} \\ K \end{matrix}$, $\begin{matrix} C^{16}H^{17}O^{2} \\ Na \end{matrix}$. — Le potassium attaque l'alcool caprylique en dégageant de l'hydrogène et prenant sa place. La combinaison qui se forme rend la masse pâteuse; de blanche qu'elle est d'abord, elle prend une teinte jaune qui fonce de plus en plus et finit par devenir d'un brun rougeâtre. L'addition de l'eau régénère l'alcool et produit de la potasse.

Lorsqu'on projette du sodium dans l'alcool caprylique, le métal est attaqué lentement; il se *décape* et reste parfaitement brillant; si l'on chauffe, l'action devient très-vive; il y a abondant dégagement de gaz; le liquide blanchit et s'épaissit de plus en plus; le contact de l'air brunit rapidement la combinaison.

Afin d'éviter la présence de l'air, on peut opérer dans un petit ballon surmonté d'un tube recourbé et plongeant dans le mercure. L'alcool caprylique sodé $\begin{matrix} C^{16}H^{17}O^{2} \\ Na \end{matrix}$ ne fond pas; il est plus soluble à froid qu'à chaud dans l'alcool caprylique.

La propriété que possède l'alcool caprylique de rendre le sodium brillant est très-curieuse et peut être mise à profit pour montrer le métal avec sa couleur propre; on le prendrait pour de l'argent récemment fondu. Pour arriver à ce résultat, il suffit d'ajouter quelques gouttes d'alcool caprylique au carbure destiné à conserver du sodium. J'ai

préparé depuis plusieurs mois un échantillon de sodium ainsi décapé, et il n'a pas perdu de son aspect brillant.

Le potassium, placé dans les mêmes circonstances, ne se comporte pas comme le sodium : il reste terne; ce serait là un moyen de distinguer ces métaux, si l'on ne voulait pas les détruire.

Action du chlore sur l'alcool caprylique.

Chlorocaprylal $\begin{matrix} C^{16}H^{11}O^2 \\ Cl^5 \end{matrix}$. — Lorsque le chlore agit sur un alcool, l'action est généralement vive, et le liquide prend souvent feu; avec l'alcool caprylique, la température ne s'élève pas considérablement, et il n'est pas nécessaire de le refroidir; il y a formation d'acide chlorhydrique, et, par suite, production d'éther caprylchlorhydrique. Le chlore s'empare probablement d'une partie de l'hydrogène de l'alcool pour faire de l'aldéhyde caprylique, et l'acide chlorhydrique obtenu agit sur une autre portion d'alcool pour produire le chlorure de capryle, comme l'indiqueraient les équations :

$$C^{16}H^{18}O^2 + 2Cl = C^{16}H^{16}O^2 + 2ClH,$$
$$C^{16}H^{18}O^2 + ClH = C^{16}H^{17}Cl + 2HO.$$

En continuant l'action du chlore sur l'alcool, jusqu'à ce que le gaz ne s'absorbe plus, même au soleil, on obtient un liquide très-dense, visqueux, blanc lorsqu'il est bien lavé. Son odeur est forte, pénétrante; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

I. $0^{gr},490$ de matière ont donné $0,562\ CO^2$ et $0,158\ HO$;

II. $0,405$ de matière ont donné $0,960$ de chlorure d'argent fondu.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.
Carbone	31,29	»
Hydrogène	3,55	»
Chlore	»	58,51
Oxygène	»	»

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$C^{16}H^{11}O^{2}$$
$$Cl^{5}$$

qui exige :

C^{16}	96	32,00
H^{11}	11	3,66
Cl^{5}	177	59,00
O^{2}	16	5,34
	300	100,00

Cette composition indique bien que le chlore a commencé par séparer 2 équivalents d'hydrogène, et qu'ensuite il a agi par substitution; cette réaction est tout à fait analogue à celle du chloral. Je désignerai le composé obtenu précédemment sous le nom de *chlorocapryal*.

Caprylène $C^{16}H^{16}$.

Le caprylène est un liquide incolore, d'une odeur un peu forte, réfringent, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; il brûle avec une flamme très-éclairante; sa densité est égale à 0,723 à 17 degrés; il bout sans décomposition à 125 degrés sous la pression de 0,760.

Le caprylène dissout très-bien l'iode et se colore en rouge; par l'agitation, il enlève l'iode des dissolutions aqueuses et peut servir comme réactif, propre à déceler de minimes proportions d'iode, aussi bien que le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone. Le bi-iodure de mercure se dissout à chaud dans le caprylène et se dépose par le refroidissement en belles aiguilles jaunes qui rougissent au moindre frottement.

Le caprylène conserve si bien le potassium et le sodium, qu'il est avantageux de le substituer à l'huile de naphte.

Le caprylène est vivement attaqué par le chlore, le brome et l'acide azotique.

Plusieurs procédés ont été employés pour sa préparation, et ils ont tous donné un produit identique.

En distillant de l'alcool caprylique sur de l'acide sulfurique, le mélange noircit, dégage de l'acide sulfureux, et il distille un liquide incolore qui, lavé à l'eau et redistillé seul, donne un carbure d'hydrogène pur, homologue du gaz oléfiant et de l'amylène. Soumis à l'analyse, il a fourni les nombres suivants :

$0^{gr},375$ de matière ont donné $1,178 CO^2$ et $0,485 HO$,

qui conduisent à la formule

$$C^{16} H^{16}$$

			Trouvé.
C^{16}	96	85,71	85,6
H^{16}	16	14,29	14,3
	112	100,00	

contrôlée par la densité de vapeur, déduite des données qui suivent :

Température de l'air	22°
Température de la vapeur	200°
Excès de poids du ballon	0,268
Capacité du ballon	152^{cc}
Air restant	»
Baromètre	$0^m,765$ à 24°

La densité de vapeur trouvée est égale à $3,90 = 4$ volumes. Le calcul indique 3,869; en effet,

C^{16}	13,264
H^{16}	2,214
	15,478

$$\frac{15,478}{4} = 3,869.$$

Le chlorure de zinc fondu se dissout très-bien dans l'alcool caprylique en donnant un liquide transparent. On arrive encore au même résultat avec du chlorure de zinc

blanc du commerce, qui renferme une grande quantité d'oxyde de zinc; l'addition de l'eau précipite l'oxyde, et l'alcool vient surnager. A froid, il ne paraît pas y avoir action; mais en chauffant l'alcool sur le chlorure de zinc, on donne naissance à de l'eau qui distille en même temps qu'un mélange de carbure d'hydrogène et d'alcool non décomposé.

On cohobe deux ou trois fois en rejetant l'eau qui se dépose au fond du récipient; on distille ensuite le liquide seul, le point d'ébullition se fixant bientôt entre 124 et 125 degrés, suivant la pression.

Le carbure d'hydrogène ainsi obtenu est très-pur et présente les mêmes propriétés, la même composition et le même état de condensation que celui obtenu par l'acide sulfurique; c'est ce qui résulte des nombres :

$0^{gr},374$ de matière ont donné $1,175\,CO^2$ et $0,485\,HO$.

Ce qui fait en centièmes :

C.	85,64
H	14,39

La densité de vapeur a été trouvée égale à 3,82 = 4 volumes.

Température de l'air.	19°
Température de la vapeur	214°
Excès de poids du ballon	0,229
Capacité du ballon.	$144^{cc},5$
Air restant.	3^{cc}
Baromètre.	$0^m,756$

La manière dont le chlorure de zinc se comporte avec les alcools n'est pas toujours la même. M. Balard a fait voir, dans son beau travail sur l'alcool amylique, que le chlorure de zinc donnait plusieurs carbures d'hydrogène isomériques, variant entre eux par le point d'ébullition et par leur état de condensation. Dernièrement M. Wurtz est arrivé à des résultats curieux en faisant usage du même

agent sur l'alcool butylique. Il a obtenu du butène (gaz de Faraday) C^8H^8, des carbures d'hydrogène liquides nC^8H^8, d'autres carbures moins hydrogénés C^nH^{n-2}, et enfin un gaz, l'hydrure de butylium $\begin{matrix}C^8H^9\\H\end{matrix}$; de sorte que la réaction du chlorure de zinc sur l'alcool butylique est exprimée par les formules suivantes :

$$nC^8H^{10}O^2 = nH^2O^2 + nC^8H^8$$
$$nC^8H^{10}O^2 = nH^2O^2 + C^8H^{10} + [(n-1)(C^8H^8) - H^2].$$

J'ai constaté que, si l'on emploie de l'alcool caprylique pur et du chlorure de zinc fondu, on peut transformer en une seule distillation *tout l'alcool* en carbure d'hydrogène $C^{16}H^{16}$ très-pur. Un thermomètre plongé dans la cornue montre que la température s'élève jusqu'à 125 degrés, et reste stationnaire jusqu'à la fin de l'opération,

Les résultats ne sont donc pas les mêmes avec les différents alcools ; le rang élevé qu'occupe l'alcool caprylique aurait pu faire supposer que son dédoublement serait plus complexe ; l'inverse a eu lieu.

Le caprylène s'obtient encore, comme nous le verrons, en faisant agir les métaux alcalins ou le mercure à chaud sur les éthers caprylchlorhydrique, capryliodhydrique, etc.

Action du chlore sur le caprylène. — Le chlore attaque le caprylène avec assez de force pour l'enflammer, lorsqu'on ne le refroidit pas au commencement de l'opération.

J'ai fait passer très-lentement un courant de chlore sec dans du caprylène refroidi ; il y a eu aussitôt absorption du gaz et formation d'acide chlorhydrique avec élévation de température; le chlore ne s'absorbant plus, l'appareil a été exposé au soleil, et on a ainsi continué le dégagement de gaz jusqu'à saturation du liquide. Le caprylène chloré est très-visqueux, très-dense; il brûle mal, en répandant de la fumée. Lavé et séché, il a été soumis à l'analyse, qui lui assigne la formule

$$C^{16}H^{11}Cl^5,$$

déduite des nombres :

$0^{gr},502$ de matière ont donné $0,623\ CO^2$ et $0,185\ HO$.

$0,468$ de matière ont donné $1,175$ de chlorure d'argent.

		Calculé.	Trouvé.	
C^{16}	....	96	33,8	33,9
H^{11}	....	11	3,9	4,0
Cl^5	....	177	62,3	62,0
		284	100,0	

En comparant cette formule à celle du chlorocaprylal $C^{16}H^{11}O^2 \atop Cl^5$, on remarque que, dans les deux cas, le même nombre d'équivalents d'hydrogène ont été remplacés par le chlore.

Action du brome sur le caprylène. — L'action du brome est très-énergique ; chaque goutte de brome qui tombe dans le caprylène produit un sifflement, une projection, et le liquide reste incolore ; il devient très-dense.

Le bromure de caprylène contient, d'après M. Cahours, $C^{16}H^{16}Br^2$.

Action de l'acide azotique sur le caprylène. — Lorsque l'on verse de l'acide azotique monohydraté sur du caprylène, la réaction est des plus violentes ; chaque goutte d'acide produit en tombant un bruit analogue à celui d'un fer rouge plongé dans l'eau ; de l'acide hypo-azotique se dégage, et, à mesure que la proportion d'acide augmente, la température s'élève, le liquide entre en ébullition et s'attaque avec vivacité. Cette opération doit être conduite avec prudence, si l'on ne veut s'exposer à être blessé ou à perdre la matière. Il faut opérer à froid ou bien commencer la réaction avec de l'acide azotique à 4 équivalents d'eau. Par la chaleur, les deux liquides se mêlent intimement ; par le refroidissement, on voit se former deux couches : l'une huileuse, jaunâtre, qui surnage ; l'autre inférieure (acide azotique) laisse déposer souvent des cristaux prismatiques.

La couche supérieure huileuse est plus dense que l'eau : c'est un liquide jaune qui se colore fortement en rouge par la potasse sans se dissoudre ; l'alcool le dissout et avive la couleur.

Plusieurs analyses de ce produit, qu'il est inutile de reproduire, ont fourni des nombres intermédiaires entre le caprylène nitré et le caprylène binitré. L'impossibilité d'arrêter l'action de l'acide azotique de manière à n'obtenir que le premier terme, m'a déterminé à chercher à produire rapidement le caprylène binitré. Je commence d'abord par attaquer l'hydrogène carboné par l'acide azotique à 4 équivalents d'eau, et puis par un mélange d'acide fumant et d'acide sulfurique ; la réaction est très-vive ; elle se continue même à froid. Le liquide bien lavé et desséché, soumis à l'analyse, donne alors des résultats s'accordant avec la composition du caprylène binitré $\frac{C^{16}H^{14}}{2(AzO^4)}$, comme le prouvent les nombres :

$0^{gr},465$ de matière ont fourni $0,820\,CO^2$ et $0,310\,HO$.

Ce qui donne, en centièmes :

$$C = 48,05 - H = 7,40.$$

La formule exige :

C^{16}	96	47,52
H^{14}	14	6,93
Az^2	28	13,83
O^8	64	31,72
	202	100,00

Le caprylène binitré est légèrement soluble dans l'eau qu'il colore en jaune, et lui communique une odeur très-forte, irritante ; sa densité est plus grande que celle de l'eau.

L'action de la chaleur sur ce corps m'a fourni des résultats inattendus, qui montrent sa grande instabilité. Soumis

à la distillation, le liquide a commencé à bouillir à 100 degrés et le thermomètre s'est élevé jusqu'à 200 degrés ; à ce point l'ébullition a été si vive, que l'on a jugé prudent de retirer la cornue du feu ; malgré cela, la température s'est élevée jusqu'à 212 degrés ; le liquide a continué à bouillir et à distiller presque complétement, en répandant des vapeurs rutilantes.

Le résidu de la cornue est noir, plus dense que l'eau, soluble dans la potasse, d'où l'acide azotique le précipite. Le liquide distillé est plus léger que l'eau, soluble dans l'alcool ; par l'ébullition il répand une odeur excessivement forte, piquante, désagréable. La potasse le colore en rouge et le dissout si elle est concentrée. Soumis à l'analyse, ce corps a donné les nombres :

I. 0gr,463 de matière ont fourni 1,002 CO^2 et 0,390 HO ;
II. 0,425 de matière ont fourni 0,940 CO^2 et 0,355 HO ;

qui, traduits en centièmes, donnent

	I.	II.
Carbone	59,01	60,31
Hydrogène	9,36	9,28

et s'expriment par la formule

$$\frac{C^{16}H^{15}}{(AzO^4)}$$

C^{16}	96	61,14
H^{15}	15	9,55
Az	14	8,91
O^4	32	20,40
	157	100,00

Le caprylène, traité par l'acide azotique, donne donc naissance à deux composés $\frac{C^{16}H^{15}}{(AzO^4)}$ et $\frac{C^{16}H^{14}}{2(AzO^4)}$, dans lesquels H ou H^2 est remplacé par son équivalent de AzO^4.

Mettant à profit la réaction curieuse signalée par Zinin,

j'ai cherché à produire avec le sulfhydrate d'ammoniaque et le caprylène nitré les bases correspondantes; les résultats que j'ai obtenus ne sont pas encore assez nets pour que j'essaye d'en rendre compte. Je dois ajouter aussi qu'à l'époque où j'ai fait ces expériences, je n'étais pas arrivé à isoler le caprylène nitré du caprylène binitré. Toutefois, je puis dire qu'une solution alcoolique de caprylène traité par l'acide azotique, saturée d'ammoniaque, et puis d'acide sulfhydrique, a laissé déposer des cristaux de soufre et de fines aiguilles jaunes qui banchissent à l'air, fondent par la chaleur, se boursouflent et brûlent avec une flamme blanche, en laissant un résidu abondant de charbon. La dissolution alcoolique évaporée laisse déposer ensuite une matière rouge, d'une odeur très-forte, piquant les yeux; elle se combine en partie aux acides.

J'espère arriver bientôt à indiquer les propriétés et les combinaisons du composé que je pense devoir représenter par $C^{16}H^{17}Az$, et qui dériverait du caprylène nitré, comme l'aniline dérive de la nitrobenzine, d'après l'équation

$$\underset{AzO^4}{C^{16}H^{15}} + 6AzH^3 + 12SH = 6S + 4HO + 6(AzH^3, HS) + C^{16}H^{17}Az.$$

Action de l'acide azotique sur le caprylène. — J'ai dit plus haut que l'on trouvait souvent parmi les produits de l'action de l'acide azotique sur le caprylène des cristaux blancs, prismatiques.

Longtemps j'ai cherché inutilement à les reproduire; je les obtiens presque infailliblement en versant par petites portions de l'acide azotique monohydraté sur le carbure d'hydrogène, et laissant la réaction se continuer lentement d'elle-même pendant quelques heures; des cristaux se déposent au fond de la cornue; on les enlève et on chauffe légèrement la cornue; dès que la réaction commence, on retire le vase du feu et on laisse refroidir; cette opéra-

tion est renouvelée jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de cristaux.

Ces cristaux sont en aiguilles prismatiques, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool; quelquefois ils se déposent en tables prismatiques d'une assez forte dimension; ils décomposent les carbonates avec effervescence et se combinent aux bases; par la chaleur, ils fondent et répandent des vapeurs blanches, épaisses et irritantes. La dissolution précipite en blanc l'azotate d'argent, et le précipité se redissout dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique. Le sel d'argent détone lorsqu'on le chauffe.

Le sel de potasse, sous l'influence de la chaleur, se décompose, noircit, dégage des vapeurs blanches et laisse du carbonate pour résidu.

Action de l'acide azotique sur l'alcool caprylique.

Les produits de l'oxydation de l'alcool caprylique par l'acide azotique sont des acides gras qui varient selon la densité de l'acide employé et selon le temps de la réaction.

Toutes les fois que l'on fait réagir l'acide azotique sur l'alcool, l'action est vive et le dégagement de vapeurs nitreuses abondant; il convient de commencer l'attaque avec précaution, si l'acide est trop concentré. Après avoir fait bouillir un certain temps, les deux liquides se mêlent intimement, et il passe à la distillation des acides gras volatils.

Dans une opération on a obtenu un liquide acide huileux, surnageant l'acide azotique, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Cet acide commence à bouillir vers 140 degrés, et il distille à 145 degrés; le point d'ébullition s'élève rapidement, la matière noircit et donne des huiles empyreumatiques ayant perdu les propriétés acides; on reconnaît à ces caractères l'acide œnanthylique. En prolongeant l'action de l'acide azotique, tout en ayant le soin de laisser dans la cornue un excès d'acide, on a transformé l'alcool en un

liquide acide ayant l'odeur repoussante et caractéristique de l'acide butyrique. Ce mélange d'acides donne un sel de baryte soluble dans l'eau, cristallisant en belles houppes rayonnées; avec les sels de cuivre il donne une masse glutineuse, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool; l'acétate de plomb produit un sel de plomb liquide et très-dense. Je ne me suis pas attaché à séparer les acides les uns des autres; mais il est probable qu'il y a de l'acide caproïque et de l'acide butyrique.

Dans une seconde opération où l'on a fait usage d'acide étendu, le liquide de la cornue a formé deux couches; l'inférieure, contenant l'acide azotique, a laissé déposer des cristaux blancs, aiguillés, identiques avec ceux produits dans des circonstances semblables avec le caprylène.

La couche supérieure huileuse a pris une teinte jaunâtre, on l'a séparée et lavée avec de l'eau alcaline qui a foncé la couleur et fait prendre au liquide une odeur prussique très-prononcée. Ce liquide, lavé et séché, noircit par la chaleur et brûle en répandant des vapeurs très-acides; il laisse un dépôt de charbon. La potasse étendue ne l'attaque pas; la potasse concentrée agit vivement et dégage des vapeurs ammoniacales lorsqu'on chauffe.

La dissolution alcaline, qui a servi au lavage du liquide huileux, a été précipitée par le chlorure de barium, et il a été facile d'en séparer des cristaux de caprylate et d'œnanthylate de baryte. Ces sels, décomposés par l'acide sulfurique, ont donné les acides correspondants.

$0^{gr},500$ des premiers cristaux déposés ont fourni $0,302$ de sulfate de baryte, ce qui fait $39,60$ pour 100 de baryte.

$0^{gr},500$ de sel provenant des eaux mères ont donné $0,290$ de sulfate de baryte, soit $36,0$ pour 100 de baryte, et le caprylate de baryte $\frac{C^{16}H^{15}O^{4}}{Ba}$ renferme $36,0$.

L'action de l'acide azotique sur l'alcool caprylique n'est pas

assez régulière pour que l'on puisse se procurer par ce moyen l'acide caprylique; celui-ci se trouve toujours mélangé avec les autres produits d'oxydation, ou bien il a complétement disparu. Je tenais seulement à constater sa présence; ce qui est une preuve de plus pour démontrer que l'alcool appartient à la série caprylique et non à celle qui est au-dessous, la série œnanthylique.

Action de l'acide sulfurique sur l'alcool caprylique.

L'acide sulfurique froid agit sur l'alcool caprylique en fournissant de l'acide sulfocaprylique, du sulfate de capryle et des carbures d'hydrogène, selon les circonstances de l'opération. L'acide sulfurique ordinaire se dissout facilement dans l'alcool et lui communique une teinte rose qui fonce de plus en plus, si l'on ne refroidit pas bien le mélange; en employant parties égales, il y a habituellement dégagement d'acide sulfureux. Le liquide saturé par les carbonates de plomb, de chaux ou de baryte donne par la filtration et l'évaporation des sels cristallisés, desquels on peut retirer l'acide sulfocaprylique.

L'acide sulfocaprylique est liquide, incolore, sirupeux, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; lorsqu'on le chauffe, il noircit et se décompose; sa dissolution soumise à l'ébullition régénère de l'alcool caprylique. Il a été obtenu en décomposant exactement le sulfocaprylate de baryte par l'acide sulfurique étendu ou le sel de plomb par l'acide sulfhydrique et évaporant la liqueur dans le vide sec.

L'emploi de l'acide sulfurique de Saxe est préférable pour la préparation de l'acide sulfocaprylique; le mélange ne noircit pas, se colore en rouge et dégage moins d'acide sulfureux qu'avec l'acide sulfurique ordinaire. Il faut cependant éviter un contact trop prolongé qui a pour effet de donner des produits de décomposition. Dans ce cas, on voit à la surface du mélange une couche huileuse, transparente, qui augmente graduellement. Ce liquide décanté est

insoluble dans l'eau, excessivement peu soluble dans l'alcool à froid. Sa densité est égale à 0,814 à 15 degrés. Il n'a pas d'odeur sensible; il bout vers 250 degrés sans se colorer; mais son point d'ébullition s'élève constamment, et le liquide acquiert alors une odeur désagréable qui rappelle celle de la sueur; il brûle avec une flamme fuligineuse; la potasse bouillante ne l'altère pas. Sa composition le représente comme un carbure d'hydrogène isomérique du caprylène, mais différant par toutes ses propriétés, odeur, saveur, densité, solubilité dans l'alcool, etc.

$0^{gr},444$ de matière lavée à l'eau, à l'alcool, et débarrassée des acides par son ébullition sur la potasse ont donné 1,396 d'acide carbonique et 0,557 d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

Carbone	85,74
Hydrogène............	13,93
	99,67

La formation de l'acide sulfocaprylique est presque toujours accompagnée de celle de l'éther sulfurique et du caprylène, et il est facile de s'en convaincre par l'expérience suivante. Après avoir laissé séjourner vingt-quatre heures l'alcool caprylique avec l'acide sulfurique, on verse par petites portions le mélange dans une dissolution très-concentrée de carbonate de potasse; une vive effervescence a lieu, la température s'élève, et par le repos il se forme trois couches; l'inférieure est composée de sulfate de potasse cristallisé, la couche du milieu, liquide, ne renferme que du sulfate et du carbonate de potasse en dissolution très-concentrée, et la couche supérieure, huileuse et jaune, constitue un mélange de sulfate de capryle et de caprylène tenant en dissolution le sulfocaprylate de potasse; cette dernière couche représente à peu près le double du volume de l'alcool employé. Vient-on à la traiter par l'eau, elle disparaît

en grande partie; la dissolution aqueuse évaporée laisse déposer le sulfocaprylate de potasse à l'état de pureté; la couche huileuse qui surnageait est jaune, soluble dans l'alcool, insoluble dans la potasse; par la distillation, ce liquide noircit, dégage de l'acide sulfureux, du caprylène, et laisse un résidu de charbon sans potasse.

La difficulté d'isoler le carbure d'hydrogène existant dans le sulfate de capryle $\left.\begin{matrix}C^{16}H^{17}O\\C^{16}H^{17}O\end{matrix}\right\}2SO^{3}$ ne m'a pas permis d'étudier ce dernier; je me borne à signaler sa présence parmi les produits de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool caprylique.

Sulfocaprylate de potasse $2SO^{3}, C^{16}H^{17}O, KO + HO$.

Le sulfocaprylate de potasse est un sel blanc, nacré, gras au toucher, soluble dans l'eau et dans l'alcool; il est très-amer et laisse un arrière-goût sucré; il brûle parfaitement et laisse un résidu de sulfate de potasse. On ne peut le sécher fortement sans le décomposer; vers 100 degrés, il rougit déjà et devient acide. Chauffé avec une dissolution de potasse, il forme du sulfate de potasse et de l'alcool caprylique.

Ce sel a été obtenu en saturant par du carbonate de potasse le produit résultant de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool caprylique, évaporant à siccité et reprenant par l'alcool concentré bouillant, qui n'a pas dissous le sulfate de potasse. L'alcool filtré a laissé déposer par le refroidissement le sel en écailles nacrées. Un autre moyen de préparation, qui a été aussi mis en usage, consiste à décomposer exactement le sel de baryte par le carbonate de potasse.

La composition de ce sel est représentée par

$$2SO^{3}, C^{16}H^{17}O, KO + HO,$$

qui se déduit des expériences suivantes :

I. $0^{gr},512$ de matière ont donné $0,698\ CO^{2}$ et $0,320\ HO$;

II. $0^{gr},575$ de matière ont donné $0,781\ CO^2$ et $0,358\ HO$;

III. $0^{gr},501$ de matière ont laissé $0,170$ de sulfate de potasse neutre;

IV. $0^{gr},522$ de matière ont laissé $0,178$ de sulfate de potasse neutre.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone	37,17	37,10	»	»
Hydrogène	6,93	6,92	»	»
Acide sulfurique	»	»	»	»
Sulfate de potasse	»	»	33,93	34,19
Oxygène	»	»	»	»

	Théorie.	
C^{16}	96,0	37,3
H^{18}	18,0	6,9
SO^3	40,0	»
SO^3KO	87,2	33,9
O^2	16,0	»
	257,2	

Sulfocaprylate de baryte, $2SO^3, C^{16}H^{17}O, BaO + 3HO$.

Le sel de baryte est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; il se dépose de ses dissolutions en mamelons d'apparence gommeuse, présentant au centre des cristaux rayonnés; on l'a obtenu quelquefois cristallisé en fines aiguilles dans l'alcool. Il est très-difficile de sécher ce sel; au-dessous de 100 degrés, dans l'étuve, il perd constamment de l'eau; il rougit et se décompose même dans le vide, dès qu'il ne contient plus d'eau de cristallisation. Il est amer et laisse un arrière-goût sucré. On le prépare comme le précédent, en remplaçant le carbonate de potasse par le carbonate de baryte et séparant par la filtration le sel soluble; il sert à préparer les autres sulfocaprylates et l'acide sulfocaprylique. Par la calcination, il laisse un résidu de sulfate de baryte.

Il est représenté par

$$2SO^3, C^{16}H^{17}O, BaO + 3HO,$$

formule qui exige 25,09 de baryte; l'analyse a fourni 25,12.

Phosphocaprylates.

L'acide phosphorique est susceptible de former avec l'alcool caprylique de l'acide phosphocaprylique qui donne des sels de plomb, de chaux et de baryte solubles. Il est convenable d'employer l'acide phosphorique vitreux et de le laisser longtemps en contact en agitant souvent le vase qui le renferme. Je n'ai pas analysé les phosphocaprylates; j'ai seulement constaté leur formation.

Éther caprylchlorhydrique $C^{16}H^{17}Cl$.

L'éther caprylchlorhydrique est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool; sa dissolution alcoolique n'exerce aucune action sur les sels d'argent; il brûle avec une flamme fuligineuse, verte sur les bords, et produit alors de l'acide chlorhydrique, qui précipite les sels d'argent. Sa densité est plus faible que celle de l'eau. Il possède une odeur très-prononcée d'orange; son point d'ébullition est assez longtemps fixe à 175 degrés; mais comme il s'élève ensuite graduellement, sa densité de vapeur n'a pu être déterminée expérimentalement.

L'éther caprylchlorhydrique a été préparé directement par l'acide chlorhydrique et l'alcool caprylique, ou bien par le perchlorure de phosphore, et c'est à ce dernier procédé que j'ai donné la préférence. Pour l'obtenir, on place dans un ballon à long col de l'alcool caprylique, et on projette par petites portions du perchlorure de phosphore; une vive réaction se manifeste; la température s'élève considérablement, et si le ballon n'était pas maintenu dans l'eau, l'alcool serait en partie volatilisé. Lorsque le perchlorure de phosphore, mis en excès, n'agit plus à froid, on chauffe

le ballon ou bien on distille le liquide. On y ajoute ensuite avec précaution de l'eau, qui décompose le chloroxyde de phosphore formé ; l'éther vient surnager ; on le lave à plusieurs reprises à l'eau chargée d'un peu de carbonate de soude, puis à l'eau seule, et on le soumet enfin à la distillation.

L'alcool caprylique absorbe rapidement l'acide chlorhydrique gazeux avec élévation de température et augmentation de volume. Il n'y a là qu'une véritable dissolution, puisqu'en chauffant, l'acide chlorhydrique part, et il reste la matière première non modifiée. On peut recommencer l'opération plusieurs fois et arriver à un résultat identique ; mais il n'en est plus de même, si, après avoir saturé l'alcool par l'acide, ou bien après l'avoir mélangé avec une dissolution concentrée du même acide, on le porte à 120 ou 130 degrés dans un tube scellé. La réaction a lieu alors ; le liquide brunit, et en ouvrant le tube, on trouve que l'éther s'est formé. Il ne reste qu'à le laver pour le reconnaître à ses caractères. Ce mode de préparation ne donne jamais l'éther pur ; il contient beaucoup d'alcool, et il faudrait probablement recommencer plusieurs fois le traitement par l'acide chlorhydrique.

L'éther caprylchlorhydrique soumis à l'analyse a fourni les nombres suivants :

I. $0^{gr},409$ de matière ont donné 0,962 CO^2 et 0,410 HO ;

II. $0^{gr},394$ de matière ont donné 0,930 CO^2 et 0,400 HO ;

III. $0^{gr},482$ de matière ont donné 1,150 CO^2 et 0,502 HO ;

IV. $0^{gr},384$ de matière ont donné 0,380 de chlorure d'argent fondu ;

V. $0^{gr},618$ de matière ont donné 0,610 de chlorure d'argent fondu ;

VI. $0^{gr},460$ de matière ont donné 0,431 de chlorure d'argent fondu.

Ce qui donne, en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone...	64,14	64,36	65,05	»	»	»
Hydrogène.	11,13	11,26	11,57	»	»	»
Chlore.....	»	»	»	24,42	24,35	23,13

La formule $C^{16}H^{17}Cl$ exige :

C^{16}...........	96,0	64,64
H^{17}...........	17,0	11,44
Cl...........	35,4	23,92
	148,4	100,00

Éther caprylbromhydrique $C^{16}H^{17}Br$.

Cet éther est liquide, plus dense que l'eau; son odeur est si analogue à celle de l'éther caprylchlorhydrique, qu'il est impossible de les distinguer par ce caractère; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; il brûle avec une flamme très-fuligineuse, verte sur les bords; il bout à 190 degrés, mais le point d'ébullition finit par s'élever: l'éther se colore alors et se décompose. L'éther caprylbromhydrique précipite les sels d'argent; mais l'action n'est pas aussi rapide qu'avec l'éther capryliodhydrique que nous étudierons plus loin.

La préparation de ce composé est assez simple; elle consiste à mettre dans un ballon de l'alcool caprylique et un fragment de phosphore, à verser ensuite du brome par petites quantités; l'alcool, d'abord coloré en rouge, devient incolore, et la température s'élève; on ajoute du brome jusqu'à ce que tout le phosphore ait disparu. On recommence ainsi tant que le liquide reste incolore; après cela, on le chauffe légèrement pour dégager les vapeurs d'acide bromhydrique; on porte à l'ébullition et on recueille le produit qui passe vers 190 degrés, point où la température reste longtemps stationnaire. L'éther, lavé avec une disso-

lution étendue de carbonate de soude, est redistillé seul.

L'éther caprylbromhydrique, ainsi préparé, dissous dans l'alcool et versé dans une dissolution alcoolique d'azotate d'argent, forme lentement un précipité de bromure d'argent contenant tout le brome de l'éther; c'est le procédé qui a été suivi pour la détermination du brome, sans avoir recours à la combustion avec la chaux.

Les nombres obtenus s'accordent avec la formule

$$C^{16} H^{17} Br.$$

Ether capryliodhydrique $C^{16} H^{17} I$.

De tous les éthers que nous avons examinés, l'éther capryliodhydrique est certainement le plus important, car il sert à en former plusieurs autres, et il est le point de départ d'un grand nombre de combinaisons intéressantes sur lesquelles nous aurons l'occasion de revenir.

L'éther capryliodhydrique est un liquide dont l'odeur rappelle celle de l'éther précédent; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant. Sa densité est égale à 1,310 à 16 degrés; il brûle avec une flamme fuligineuse; il bout à 210 degrés et se colore en rouge intense par de l'iode mis en liberté. En l'agitant à froid avec du mercure on le rend incolore, et il reprend sa couleur par son exposition à la lumière (1). Si

(1) Il n'est pas de chimiste qui ne sache que l'on absorbe facilement l'iode, en dissolution ou en suspension dans un liquide, par son agitation avec du mercure; on sait aussi que les composés iodhydriques se colorent à la lumière par de l'iode devenu libre. Je fais ces observations, puisque l'occasion s'en présente ici, pour mettre en garde contre une Note insérée dans un journal scientifique très-répandu les personnes peu familiarisées avec la chimie.

Le Dr Morétin, dans une thèse sur l'étiologie du goître endémique, a fait observer que l'iodoforme, en dissolution dans le sulfure de carbone et renfermé dans un flacon avec de l'amalgame de potassium, se colore aux rayons solaires en rouge et se décolore dans l'obscurité en devenant vert pâle. « Chose surprenante, ajoute-t-il, la même solution, séparée de l'a-

on le chauffe en présence du mercure, il se forme du proto-iodure de mercure vert insoluble et du bi-iodure qui se dissout à chaud et se dépose ensuite par le refroidissement sur les parois du vase en aiguilles jaunes passant facilement au rouge; une action prolongée enlève tout l'iode et laisse du caprylène par suite d'un dégagement d'hydrogène

$$C^{16}H^{17}I + 2\,Hg = C^{16}H^{16} + Hg^{2}I + H.$$

L'éther capryliodhydrique, en dissolution dans l'alcool, précipite les sels d'argent. Aussi cette propriété a-t-elle été mise à profit pour doser rapidement l'iode dans l'éther et pour produire des éthers par double décomposition avec les sels d'argent solubles. La réaction est si nette et si prompte, que l'on peut employer pour le dosage de l'iode des dissolutions titrées d'argent.

Cet éther s'obtient en plaçant un fragment de phosphore dans l'alcool caprylique et ajoutant de l'iode par petites portions. Le liquide, d'abord rouge, devient incolore; par suite de l'élévation de température, le phosphore fond et se transforme souvent en iodure de phosphore solide qui

---

» malgame, conserve sa belle couleur rouge, et n'est plus influencée par » l'absence des rayons lumineux. Ce phénomène, continue-t-il, serait-il dû » à une action de contact dite *catalytique ?* Je suis porté à le croire, mais » n'ayant pas poussé plus loin l'étude de cette curieuse propriété, je l'a» bandonne aux méditations des chimistes. »

Averti de ce singulier phénomène, M. Humbert s'est empressé de répéter les mêmes expériences; il a été plus loin, il n'a pas tardé à remarquer que l'amalgame de potassium ne jouissait pas exclusivement de la propriété mentionnée; il l'a rencontrée encore parmi les métaux à l'état de liberté. Ses investigations l'ont conduit à voir qu'il suffit d'agiter la liqueur avec du mercure pour obtenir le même résultat qui se produit graduellement à l'obscurité. Le peroxyde de manganèse, le charbon réduit en poudre fine, lui ont paru n'avoir aucune action. M. Humbert promet de publier prochainement des résultats plus complets sur cette question. Il nous apprendra sans doute que le corps vert qu'il étudie n'est que de l'iodure de mercure.

Il est à notre connaissance, qu'après la lecture de l'article en question, un médecin et un jeune chimiste ont entrepris des recherches sur le même sujet, et c'est ce qui nous a décidé à faire cette note.

agit difficilement. On évite cela en ajoutant le phosphore par petits fragments et seulement lorsque le liquide ne se décolore plus par l'addition de l'iode. On finit par avoir une liqueur répandant des fumées blanches très-abondantes et on la soumet à la distillation. Il passe de l'eau et un liquide incolore plus léger que l'eau, en grande partie composé de caprylène; le point d'ébullition s'élève sans cesse; vers 200 degrés, le liquide prend une très-belle couleur violette et distille coloré en entraînant des vapeurs intenses de phosphore, d'acide phosphorique et d'hydrogène phosphoré. Le produit de la distillation, lavé au carbonate de soude et puis à l'eau, est de nouveau distillé en fractionnant les portions recueillies; le point d'ébullition reste fixe à 210 degrés.

Comme résidu de la distillation on trouve dans la cornue du phosphore avec la modification rouge et un liquide sirupeux.

L'éther capryliodhydrique a donné à l'analyse :

I. $0^{gr},570$ de matière ont fourni 0,850 CO^2 et 0,375 HO;

II. $1^{gr},800$ de matière ont fourni 1,770 d'iodure d'argent fondu;

III. $12^{gr},500$ de matière ont fourni 12,300 d'iodure d'argent fondu.

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	III.		Théorie.	
Carbone....	40,66	»	»	C^{16}...	96	40,1
Hydrogène..	7,30	»	»	H^{17}...	17	7,1
Iode.......	»	52,87	52,41	I.....	126	52,7
					239	99,9

La composition de l'éther capryliodhydrique est donc représentée par $C^{16}H^{17}I$.

Sa densité de vapeur n'a pas été prise dans la crainte que l'iode mis en liberté par la chaleur ne vînt troubler les résultats.

L'expérience m'a démontré que les proportions les plus convenables pour obtenir l'éther qui nous occupe sont 100 d'alcool caprylique, 50 d'iode et 6 de phosphore.

Pendant la réaction, il se produit presque toujours un carbure d'hydrogène.

Lorsque l'on chauffe l'alcool avec le phosphore et l'iode, il se forme deux couches, l'une huileuse, l'autre aqueuse; cette dernière, agissant sur l'acide hypophosphoreux, donne de l'acide phosphorique et de l'hydrogène phosphoré, et il serait possible que le carbure d'hydrogène fût produit par l'action de l'acide phosphorique sur l'alcool.

Dans cette préparation j'ai quelquefois obtenu sur les parois de la cornue des cristaux cubiques d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré $Ph H^3$, HI, résultant de la réaction indiquée ci-dessus. Cette combinaison, qui se détruit par l'eau en acide iodhydrique et en hydrogène phosphoré, est nuisible au succès de l'opération, et il faut faire en sorte d'éviter qu'elle ne se forme.

On admet généralement que dans les éthers bromhydriques ou iodhydriques, le brome et l'iode ne sont pas sous la même forme que dans les bromures ou iodures métalliques; car il faut détruire la matière organique pour que les sels d'argent accusent leur présence.

Cet argument, que l'on a fait valoir contre la théorie des radicaux organiques, n'a pas une grande valeur, puisque nous pouvons obtenir avec les éthers caprylbromhydrique ou iodhydrique les mêmes réactions qu'avec le bromure ou l'iodure de potassium et produire les éthers par double décomposition.

M. Regnault a démontré depuis longtemps, en préparant l'éther sulfhydrique, qu'on peut obtenir les éthers simples par double décomposition.

Tout récemment M. Wurtz a fait voir qu'on se procure les éthers composés en chauffant ensemble, dans des tubes fermés, les éthers iodhydriques avec les sels d'argent bien

secs. Ce procédé, dans les circonstances ordinaires, sera d'une grande utilité pour la préparation des éthers qu'il serait difficile et même souvent impossible d'obtenir différemment.

La propriété inattendue que j'ai rencontrée dans les éthers bromhydrique et iodhydrique de la série caprylique permettra d'obtenir avec la plus grande facilité tous les éthers correspondants aux acides qui donnent des sels d'argent solubles dans l'eau ou dans l'alcool. Il suffit pour cela de dissoudre l'éther capryliodhydrique dans l'alcool et d'y verser une dissolution alcoolique, si cela est possible, d'un sel d'argent, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité; par suite d'une double décomposition il se fait de l'iodure d'argent insoluble et l'éther correspondant à l'acide du sel d'argent. On filtre, et l'addition de l'eau en sépare l'éther sans aucune altération.

En remplaçant l'éther capryliodhydrique par l'éther caprylbromhydrique, le précipité n'apparaît pas immédiatement, et il est bon de favoriser la réaction en agitant le liquide. Nous avons déjà vu que l'éther caprylchlorhydrique est sans action sur les sels d'argent.

Éther caprylacétique $C^{16}H^{17}O, C^4H^3O^3$.

L'éther caprylacétique est un liquide d'une odeur de fruits très-agréable; il est plus léger que l'eau, dans laquelle il ne se dissout pas; il est soluble dans l'alcool. Son point d'ébullition est fixe à 193 degrés; il brûle avec une belle flamme. L'acide sulfurique le dissout et l'addition de l'eau le sépare de nouveau. Si l'acide est concentré, l'éther se colore en rouge, et il y a formation d'acide sulfureux et de caprylène.

Bouilli avec la potasse, il donne de l'acétate de potasse, et l'alcool caprylique se régénère.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^{16}H^{17}O, C^4H^3O^3$$

déduite de l'analyse :

0gr,407 de matière ont donné 1,036 d'acide carbonique et 0,435 d'eau.

		Calcul.	Expérience.
C^{20}.........	120	69,76	69,41
H^{20}........	20	11,62	11,86
O^{4}.........	32	18,62	»
	172	100,00	

Cet éther a été obtenu directement en distillant de l'alcool caprylique avec de l'acide acétique dans lequel il est très-soluble, ou bien en faisant passer d'abord un courant de gaz chlorhydrique dans la même dissolution et séparant ensuite l'éther par l'addition de l'eau.

Mais il est préférable d'employer l'acétate de soude et l'acide sulfurique. On prend pour cela l'alcool caprylique dissous dans l'acide sulfurique et on le verse sur l'acétate de soude; il se produit ordinairement une coloration violette très-belle qui disparaît dès qu'on chauffe. L'éther acétique distillé est bien lavé, desséché et redistillé de nouveau, pour ne recueillir que ce qui passe à une température fixe.

Enfin, l'éther caprylacétique a été obtenu en faisant bouillir une dissolution alcoolique d'éther capryliodhydrique avec de l'acétate d'argent cristallisé; l'acétate étant légèrement soluble dans l'alcool, se décompose et fournit l'éther qui reste dissous; on filtre et on évapore au bain-marie, ou bien on ajoute de l'eau qui sépare l'éther.

Je ne suis pas arrivé à un résultat bien satisfaisant en chauffant au bain-marie dans un tube fermé l'éther capryliodhydrique avec de l'acétate d'argent très-sec; le liquide est devenu rouge et contenait une grande quantité d'acide acétique libre qui a pu être isolé par la distillation.

Éther caprylazotique $C^{16}H^{17}O, AzO^{5}$.

La préparation de cet éther se fait avec la plus grande facilité, d'après ce que nous avons déjà dit en parlant de

l'éther capryliodhydrique. On dissout l'éther capryliodhydrique dans l'alcool bouillant et on verse un excès d'une dissolution alcoolique d'azotate d'argent neutre; une double décomposition produit de l'iodure d'argent et de l'éther caprylazotique qui reste dissous; en séparant l'iodure d'argent par le filtre, on obtient une liqueur alcoolique, de laquelle l'eau sépare l'éther sous forme huileuse.

Cette réaction est analogue à celle d'un iodure alcalin, $C^{16}H^{17}$ jouant complétement le rôle d'un métal,

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{17}I \\ AgO,\ AzO^{5} \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^{16}H^{17}O,\ AzO^{5} \\ AgI \end{matrix}\right. .$$

L'éther caprylazotique, $C^{16}H^{17}O,\ AzO^{5}$, est plus léger que l'eau, soluble dans l'alcool; son odeur est agréable et se rapproche beaucoup de celle de l'éther caprylacétique; il brûle bien. Soumis à l'action de la chaleur, il commence à bouillir vers 80 degrés; mais si la température s'élève, l'éther noircit et se décompose en laissant un résidu de charbon : les derniers produits de la distillation ont une odeur très-forte et très-acide.

Bouilli avec une dissolution alcoolique de potasse, il donne naissance à des cristaux d'azotate de potasse et à de l'alcool caprylique.

Éther caprylsulfhydrique $\left\{\begin{matrix} C^{16}H^{17}S \\ C^{16}H^{17}S \end{matrix}\right\}$.

L'éther caprylsulfhydrique est liquide, plus léger que l'eau, très-peu soluble dans l'alcool; son odeur est désagréable; il se décompose par la chaleur. Il se prépare en chauffant dans un ballon de l'éther capryliodhydrique et du monosulfure de sodium dissous dans l'alcool; le mélange se trouble, et après quelques instants l'éther caprylsulfhydrique $\left(\begin{matrix} C^{16}H^{17}S \\ C^{16}H^{17}S \end{matrix}\right)$ se sépare sous forme d'un liquide huileux, insoluble dans l'alcool chargé de sulfure ou d'io-

dure de sodium. La formule

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{17}I \\ NaS \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} C^{16}H^{17}S \\ NaI \end{matrix}\right.$$

représente la réaction.

Éther caprylique $\left\{\begin{matrix} C^{16}H^{17}O \\ C^{16}H^{17}O \end{matrix}\right\}.$

La constitution de l'éther caprylique, déduite par analogie de celle des éthers correspondants dans les autres séries, m'avait fait espérer que je pourrais obtenir ce composé en appliquant le procédé de M. Williamson. J'ai en conséquence traité de l'alcool caprylique sodé par l'éther caprylchlorhydrique, afin de former du chlorure de sodium et de l'éther caprylique, d'après l'équation :

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{17}O^{2} \\ Na \\ C^{16}H^{17}Cl \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} \begin{pmatrix} C^{16}H^{17}O \\ C^{16}H^{17}O \end{pmatrix} \\ ClNa \end{matrix}\right. .$$

J'ai obtenu par la distillation un liquide très-volatil, ne possédant plus l'odeur ni la saveur des corps employés; il commence à bouillir vers 50 degrés, mais le point d'ébullition n'est pas constant. Plusieurs analyses de préparations différentes ont donné des nombres se rapprochant de ceux qui représenteraient l'éther caprylique; j'ai trouvé

Carbone	75,07	76,08	76,75
Hydrogène	12,88	13,05	13,21

et le calcul exigerait

$$C = 79,3, \quad H = 14,0.$$

Dans tous mes produits j'ai constaté des traces de chlore qui devaient ainsi me donner une perte dans le carbone et dans l'hydrogène. Il ne peut exister aucun doute sur la formation de l'éther caprylique par ce procédé. Je crois que l'éther capryliodhydrique remplacera avec avantage l'éther chlorhydrique.

J'ai également suivi et avec quelque succès le moyen que M. Balard a mis en usage pour l'éther amylique.

Éthers conjugués.

Il y aurait maintenant à étudier les éthers mixtes dont M. Williamson nous a révélé l'existence et que l'on obtient en faisant réagir les éthers iodhydriques des diverses séries sur l'alcool caprylique sodé.

M. Wills (1) en a produit trois, sous la direction de M. Williamson; mais son travail laisse à désirer, et je ne me trouve pas d'accord avec lui sur certains points. L'alcool caprylique qu'il a employé n'était pas pur, puisqu'il l'a considéré comme l'alcool œnanthylique; toutes ses formules doivent donc être corrigées.

L'examen de ces différents éthers et des réactions auxquelles ils donnent naissance fera le sujet d'un travail que j'espère publier prochainement.

Je citerai pour mémoire leurs formules :

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{17}O \\ C^{2}H^{3}O \end{matrix}\right\} \text{Éther méthylcaprylique.}$$

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{17}O \\ C^{4}H^{5}O \end{matrix}\right\} \text{Éther éthylcaprylique.}$$

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{17}O \\ C^{10}H^{11}O \end{matrix}\right\} \text{Éther amylcaprylique.}$$

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{17}O \\ C^{16}H^{17}O \end{matrix}\right\} \text{Éther caprylique.}$$

$$\textit{Capryliaque}\ C^{16}H^{19}Az = \left\{\begin{matrix} C^{16}H^{17} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

Les beaux travaux de MM. Wurtz et Hoffmann sur les ammoniaques devaient tout naturellement conduire à admettre l'existence de composés du même genre dans la série

(1) *The Quarterly Journal of the Chemical Society*, tome VI, page 307.

capryliquc, et ce sont aussi ceux que j'ai cherché à obtenir les premiers, M. Wurtz, à qui appartenait cette étude, n'ayant pas voulu s'occuper d'une question qui rentrait dans mon travail d'ensemble sur l'alcool caprylique.

De son côté, M. W. Squire (1) a préparé la capryliaque et son sel de platine, et, peu de temps après, M. Cahours (2) a fait à l'Académie une communication semblable. Je laisse à M. Cahours le soin de publier ses analyses et de compléter l'histoire de ce corps, qui ne peut que fournir des résultats curieux entre des mains aussi habiles. Toutefois je me permettrai pour le moment de rappeler les propriétés de ce composé, et de donner quelques détails sur sa préparation, que MM. Squire et Cahours n'ont pu indiquer que très-brièvement.

La capryliaque est un liquide incolore, plus léger que l'eau, dans laquelle elle est insoluble ; elle se dissout très-bien dans l'alcool et dans l'éther ; elle est excessivement caustique ; elle brûle facilement ; elle bout vers 175 degrés. Son odeur est très-forte et caractéristique, et ne peut se distinguer de celle qu'exhale le bouc ; elle est très-persistante : il y aurait peut-être de l'intérêt à examiner si l'odeur des boucs est réellement due à la présence de la capryliaque dans leurs sécrétions.

Au contact de l'acide chlorhydrique la capryliaque répand des vapeurs blanches épaisses. Les dissolutions métalliques sont précipitées comme par l'ammoniaque ; elle dissout le chlorure d'argent. Cet alcaloïde se combine avec la plus grande facilité aux acides sulfurique, azotique, chlorhydrique et constitue des sels bien définis.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{19}Az = \left\{ \begin{matrix} C^{16}H^{17} \\ H \\ H \end{matrix} \right\} Az,$$

(1) *The Quarterly Journal of the Chemical Society*, n° XXVI, p. 108.
(2) *Comptes rendus*, t. XXXIX, p. 254.

qui représente l'ammoniaque dans laquelle H est remplacé par le radical caprylium $C^{16}H^{17}$. Sa densité de vapeur correspond à 4 volumes.

Comme les autres ammoniaques composées, la capryliaque peut s'obtenir par les éthers cyanique ou cyanurique ou par l'éther capryliodhydrique. Ce dernier procédé est le plus avantageux, le plus expéditif, quoiqu'il ne donne pas toujours des produits très-purs. Dans un vase renfermant de l'éther capryliodhydrique et de l'alcool concentré, on fait passer un courant de gaz ammoniac sec, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus absorption; on enferme ensuite ce mélange dans un tube que l'on scelle à la lampe et on chauffe au bain-marie. L'éther capryliodhydrique, beaucoup plus dense que l'alcool et très-peu soluble, subit une modification après quelques heures; il devient plus léger que l'alcool et disparaît ensuite petit à petit si l'on continue l'action. Lorsque tout est parfaitement dissous à froid, on ouvre le tube et on évapore lentement la liqueur alcoolique et ammoniacale; il se dépose une masse cristalline très-soluble dans l'eau. Si dans cette dissolution on ajoute de la potasse, on voit apparaître à la surface un liquide brun d'une odeur forte; c'est la capryliaque impure : on la sépare, on la lave et on la distille seule ou sur des fragments de potasse. Mais il est difficile de l'obtenir pure et d'éviter les produits secondaires de l'action de l'éther capryliodhydrique en excès. Dans cette préparation il m'est arrivé quelquefois de voir se former à la surface de l'alcool une couche huileuse jaunâtre, qui ne disparaissait pas, même après un second traitement par l'alcool ammoniacal. Ce liquide huileux renferme de l'azote et n'a pas une composition constante; il me paraît être formé en partie de dicapryliaque et de tricapryliaque, et on ne doit pas négliger de l'enlever avant de traiter le reste par la potasse.

En distillant du sulfocaprylate de potasse avec du cyanate de potasse, on obtient deux substances, l'une liquide, l'autre

caprylique, et ce sont aussi ceux q… …stituent sans doute
les premiers, M. Wurtz, à … …yanurique; car ce mé-
n'ayant pas voulu s'occu… …né la capryliaque.
dans mon travail d'ens…

De son côté, M. V… … — Lorsque dans la ca-
et son sel de platin… …de chlorhydrique, la combi-
a fait à l'Académ… …en produisant d'épaisses fumées
à M. Cahours l… …un sel très-déliquescent.
ter l'histoire d… …il devient visqueux et se prend en
tats curieux … Il suffit d'ajouter dans sa dissolution de la
permettrai … séparer la capryliaque à l'état de pureté. Ce
ce comp… …est représenté par
tion, c…

$$C^{16}H^{19}Az, ClH.$$

très-h…

Chlorhydrate double de capryliaque et de platine.

Le chlorhydrate de capryliaque, versé dans une dissolution de chlorure de platine, forme un précipité jaune amorphe; ce précipité est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther; il est moins soluble dans l'eau. Sa dissolution alcoolique évaporée laisse déposer le sel en paillettes brillantes d'un jaune orangé. Les cristaux chauffés fondent en donnant une matière noire qui brûle bien et laisse pour résidu du platine en éponge; ils ont pour composition

$$C^{16}H^{19}Az, HCl, PtCl^{2}.$$

Chlorhydrate double de capryliaque et d'or.

Le sel d'or s'obtient en mélangeant des dissolutions de chlorhydrate de capryliaque et de chlorure d'or; il se forme immédiatement des paillettes brillantes jaunes, ressemblant à l'iodure de plomb, et le tout se prend en masse si les dissolutions ne sont pas étendues. Ce sel est beaucoup plus soluble dans l'eau que le précédent; il se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther. Il est déliquescent; il s'altère à la lumière, s'il n'est pas très-sec.

Il fond au-dessous de 100 degrés en un liquide rouge; par l'action de la chaleur, il brûle avec une belle flamme et laisse

ı de l'or métallique. Sa composition est exprimée

$C^{16}H^{19}Az, HCl, AuCl^3$.

ıtant à ces divers composés l'iodhydrate de ca-
.que et l'iodhydrate d'éthylcapryliaque, obtenus par
.. Cahours, on arrive à former déjà une série assez complète, résumée dans le tableau suivant :

$C^{16}H^{19}Az$..................	Capryliaque.
$C^{16}H^{19}Az, SO^3, HO$.........	Sulfate de capryliaque.
$C^{16}H^{19}Az, AzO^5, HO$	Azotate de capryliaque.
$C^{16}H^{19}Az, ClH$............	Chlorhydrate de capryliaque.
$C^{16}H^{19}Az, ClH, PtCl^2$......	Chloroplatinate de capryliaque.
$C^{16}H^{19}Az, ClH, AuCl^3$	Chloraurate de capryliaque.
$C^{16}H^{19}Az, IH$.............	Iodhydrate de capryliaque.
$C^{16}H^{18}Az, IH$ (C^4H^5)	Iodhydrate d'éthylcapryliaque.

Action des métaux alcalins sur les éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique de la série caprylique.

En mettant en contact à froid de l'éther caprylchlorhydrique avec du potassium, ou mieux avec du sodium, on voit aussitôt le métal se recouvrir d'une couche blanche qui se détache par l'agitation et se trouve immédiatement remplacée par une autre; le liquide devient pâteux, et si l'on exprime la masse et qu'on ajoute dans le liquide qui en provient une nouvelle proportion de métal, le même phénomène se reproduit; on obtient en définitive un liquide ne renfermant plus de chlore et ne s'altérant pas par son ébullition sur du sodium.

Ce liquide est plus léger que l'eau; il brûle avec une très-belle flamme. Soumis à l'analyse, il a fourni les nombres suivants :

I. $0^{gr},366$ de matière ont donné $1,142\ CO^2$ et $0,490\ HO$;

II. $0^{gr},335$ de matière contenant un peu d'éther chlorhydrique ont donné $1,043\ CO^2$ et $0,441\ HO$;

III. $0^{gr},446$ de matière contenant un peu d'éther chlorhydrique ont donné $1^{gr},380$ CO^2 et $0,589$ HO ;

IV. $0^{gr},385$ de matière ont donné $1,200$ CO^2 et $0,515$ HO ;

V. $0^{gr},401$ de matière ont donné $1,248$ CO^2 et $0,548$ HO ;

VI. $0^{gr},413$ de matière ont donné $1,288$ CO^2 et $0,558$ HO :

qui donnent en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Carbone...	85,08	84,90	84,38	84,99	84,87	85,04
Hydrogène.	14,89	14,62	14,67	14,86	15,18	14,99

et s'accordent avec la formule $C^{16}H^{17}$ qui exige :

C^{16}............	96	84,95
H^{17}............	17	15,05
	113	100,00

Cette formule indique que l'éther caprylchlorhydrique a perdu le chlore pour donner un composé que l'on peut considérer comme le radical $\left\{\begin{matrix} C^{16}H^{17} \\ C^{16}H^{17} \end{matrix}\right\}$, ou bien comme un mélange d'hydrure de capryle et de caprylène résultant de son dédoublement :

$$\left\{\begin{matrix} C^{16}H^{17} \\ C^{16}H^{17} \end{matrix}\right\} = C^{16}H^{18} + C^{16}H^{16}.$$

Capryle. Hydrure de capryle. Caprylène.

L'éther caprylchlorhydrique ne contenant que 11,44 pour 100 d'hydrogène, explique la légère perte qu'il y a eue dans les analyses des matières renfermant encore des traces d'éther.

La réaction est bien différente si l'on opère à chaud. Dès que l'on chauffe du sodium avec l'éther caprylchlorhydrique, le métal prend une teinte violette, se gonfle considérablement ; la température s'élève, et il y a dégagement d'hydrogène ; la belle couleur pourpre violet disparaît, car cette matière passe à l'état de chlorure de sodium, qui, absorbant le liquide, forme une masse pâteuse. Pour obvier à cet inconvénient, il suffit de faire communiquer plusieurs

cornues en cascade et de placer dans chacune des fragments de sodium; introduisant ensuite de l'éther chlorhydrique dans la cornue supérieure et chauffant, la réaction devient très-vive; il se dégage de l'hydrogène en abondance; la matière violette d'abord formée disparaît, et le liquide volatil arrivant, moins chargé de chlore, dans la deuxième et dans la troisième cornue, produit le composé violet avec une grande rapidité.

Pour être certain que l'opération est terminée, on fait repasser dans les cornues le liquide recueilli à l'extrémité de l'appareil, ou bien on le fait bouillir sur du sodium dans un petit ballon surmonté d'un tube pour condenser les vapeurs, jusqu'à ce que la matière violette ne se produise plus.

Le liquide distillé présente toutes les propriétés du caprylène, comme lui il bout à 125 degrés; il a même densité, même odeur, même saveur. Il possède la même composition et la même densité de vapeur, comme le montrent les nombres suivants :

I. 0gr,327 de matière ont donné 1,028 CO^2 et 0,430 HO.
II. 0,356 de matière ont donné 1,118 CO^2 et 0,460 HO.

			I.	II.
C^{16}........	96	85,71	85,59	85,64
H^{16}........	16	14,29	14,59	14,35
	112	100,00		

La densité de vapeur a été trouvée égale à 3,80; le calcul exige 3,86 = 4 volumes.

Nous voyons donc que l'action du sodium sur l'éther caprylchlorhydrique à froid diffère de l'action qu'il exerce à chaud; ce que l'on peut exprimer par les équations :

$$2(C^{16}H^{17}Cl) + 2\,Na = \left\{\begin{array}{l} C^{16}H^{17} \\ C^{16}H^{17} \end{array}\right\} + 2\,Cl\,Na,$$

$$2(C^{16}H^{17}Cl) + 3\,Na = \left\{\begin{array}{l} C^{16}H^{16} + Cl\,Na + H \\ \left.\begin{array}{l} C^{16}H^{15} \\ \quad Na \end{array}\right\} Cl\,Na + 2\,H. \end{array}\right.$$

Examinons maintenant quelles sont les propriétés de la matière violette. Elle se conserve très-bien dans le caprylène ou dans l'huile de naphte; l'eau, l'alcool, et en général tous les liquides oxygénés, la décomposent. Exprimée entre des feuilles de papier et exposée à l'air, elle devient blanche; il se forme de la soude et du chlorure de sodium. L'éther chlorhydrique en grand excès la décompose; le chlore la détruit aussi. Projetée dans l'eau, elle la décompose avec énergie. La dessiccation dans le vide lui fait prendre une teinte plus claire. Par la calcination, elle dégage beaucoup d'hydrogène et laisse pour résidu du charbon renfermant du sodium très-divisé.

Toutes ces propriétés, comme on le voit, s'accorderaient bien avec celles d'un sous-chlorure, et telle a été ma première opinion; mais j'ai vainement essayé d'arriver au même résultat avec des carbures d'hydrogène, tels que la benzine, l'huile de naphte, la naphtaline, etc.

On pourrait au contraire envisager sa constitution comme un chlorure combiné au carbure $C^{16}H^{16}$, et dans lequel de l'hydrogène serait remplacé par son équivalent métallique, de sorte qu'on aurait

$$\left.\begin{matrix} C^{16}H^{15} \\ Na \end{matrix}\right\} Cl\,Na,$$

et voici sur quelles réactions je me fonde pour appuyer ma manière de voir.

Le composé violet se forme lorsqu'on traite l'éther caprylchlorhydrique par le sodium, et cela tendrait à faire supposer qu'il s'est produit un corps de la nature des radicaux métalliques, comme $\begin{pmatrix} C^4H^5 \\ M \end{pmatrix} Cl$, $\begin{pmatrix} C^{10}H^{11} \\ M \end{pmatrix} Cl$, etc., et, par conséquent, représenté par

$$\begin{pmatrix} C^{16}H^{17} \\ M \end{pmatrix} Cl.$$

Mais cette hypothèse ne peut être admise, en observant

que je produis le même composé directement avec le carbure $C^{16}H^{16}$. Ainsi, lorsqu'on chauffe le caprylène $C^{16}H^{16}$ avec du sodium, il n'y a aucune action; si l'on fait intervenir du chlore sec, à l'instant même le composé violet prend naissance. J'ai préparé de cette substance en faisant bouillir du carbure $C^{16}H^{16}$ sur du sodium et dirigeant dans le liquide un courant de chlore sec; la matière violette est alors très-abondante et, si le sodium est en excès, il reste un liquide qui possède la composition et les propriétés du caprylène. Il y a dégagement d'hydrogène provenant soit de la combinaison formée, soit de la décomposition, par le métal, de l'acide chlorhydrique produit aux dépens d'une partie du carbure d'hydrogène :

$$C^{16}H^{16} + 2\,Na + Cl = \left(\begin{matrix} C^{16}\,H^{15} \\ Na \end{matrix}\right) Cl\,Na + H.$$

L'expérience prouve donc que dans le composé il entre un carbure contenant moins d'hydrogène que le radical capryle, et elle fait voir aussi que ce carbure doit être $C^{16}H^{16}$.

De l'huile de naphte, ou un autre carbure d'hydrogène, en contact avec du sodium et du chlore, ne produisent rien, si ce n'est du chlorure de sodium; l'addition de quelques gouttes de caprylène colore la matière en violet.

Du carbure d'hydrogène $C^{16}H^{16}$, traité par le chlore de manière à donner des produits de substitution, étendu d'huile de naphte et chauffé avec du sodium, ne produit la réaction indiquée que si l'on ajoute du carbure $C^{16}H^{16}$ non modifié.

La présence du chlore et du caprylène étant indispensable à la formation du corps violet, je prépare ce dernier en me servant de caprylène additionné de quelques gouttes d'éther caprylchlorhydrique, ou simplement du produit de l'action du chlore sur le caprylène; on règle ainsi la réaction, et, au moment où elle commence, on agite avec une

baguette pour bien diviser le sodium. Ainsi préparée, la matière violette a pu être desséchée à 130 degrés dans le vide sans se décomposer; mais exposée à l'air, plusieurs fois elle a pris feu, probablement à cause de parcelles de sodium très-divisées, auxquelles on peut attribuer aussi le dégagement d'hydrogène par le contact de l'eau.

Décomposé par l'eau, le corps violet donne un dégagement d'hydrogène, de la soude, du chlorure de sodium et un liquide plus léger que l'eau, qui a les propriétés du caprylène. La difficulté de purifier ce composé et de le débarrasser de l'excès de chlorure de sodium ou de sodium, m'a empêché d'en faire l'analyse exactement. Voici d'ailleurs le mode d'opérer, très-simple et très-expéditif, auquel j'ai eu recours.

La matière, desséchée dans le tube même où on l'a produite, est décomposée par l'eau; l'hydrogène est mesuré; la soude s'obtient par un essai alcalimétrique, et le chlore est dosé à l'état de chlorure d'argent. La proportion d'hydrogène a toujours été plus faible que celle correspondant au sodium de la soude, et ce fait tendrait à confirmer mon opinion que l'hydrogène est uniquement dû au sodium mécaniquement interposé. D'après la composition probable de la matière, on aurait

$$\left(\begin{matrix} C^{16}H^{15} \\ Na^2 \end{matrix}\right) Cl + HO = C^{16}H^{16} + NaO + ClNa.$$

J'ajouterai que l'éther caprylchlorhydrique, chauffé avec du sodium dans un tube fermé, a donné le même composé violet. Tout ce que j'ai dit pour l'éther chlorhydrique peut aussi s'appliquer aux éthers iodhydrique ou bromhydrique, ou simplement à l'iode ou au brome dissous dans le caprylène.

La dissolution d'iode dans le caprylène, traitée par le sodium, donne un composé bleu clair, analogue au précédent. L'action du brome sur le caprylène étant très-éner-

gique, le meilleur moyen d'en faire usage est de dissoudre le brome dans l'huile de naphte et d'ajouter cette dissolution, par petites portions, dans le caprylène chauffé avec du sodium. Le produit que l'on obtient dans ces circonstances est d'un très-beau bleu foncé. Ces composés seraient représentés par

$$\begin{pmatrix} C^{16}\,H^{15} \\ Na^{2} \end{pmatrix},\ \begin{pmatrix} C^{16}\,H^{15} \\ Na^{2} \end{pmatrix} Br.$$

Différents carbures d'hydrogène, tels que la benzine, l'huile de naphte, la naphtaline, etc., ne m'ayant donné que des résultats négatifs, j'ai pensé qu'il ne serait pas sans intérêt d'examiner au même point de vue les éthers correspondants dans les autres séries. Mes essais ont porté sur l'éther chloramylique et sur l'éther chlorocétylique; mais comme ils attaquent trop rapidement le sodium, j'ai opéré avec l'intervention de l'huile de naphte pure, qui seule n'a aucune action. Ces deux éthers m'ont fourni des composés analogues à ceux obtenus avec le caprylène. En employant l'éther chlorocétylique, il faut chauffer légèrement, et puis bien agiter le sodium; par le refroidissement, la matière bleue se forme.

Dans les diverses expériences que je viens d'indiquer, si l'on remplace le sodium par du potassium, les colorations produites sont magnifiques; mais la réaction est si vive, que je n'ai pu parvenir à l'arrêter, et, par suite, à conserver les matières.

Il est important d'étudier maintenant les composés formés par l'action simultanée du sodium et du chlore, du brome ou de l'iode sur les hydrogènes carbonés homologues du gaz oléfiant, et si les expériences que j'ai entreprises dans ce sens confirment les vues émises plus haut, on obtiendra une série nouvelle de radicaux organiques métalliques constitués par le carbure $C^m H^m$, dans lesquels un ou plusieurs équivalents d'hydrogène pourraient être rempla-

cés par un métal :

$$\left\{\begin{matrix} C^m H^{m-1} \\ M \\ M \end{matrix}\right\} X \left\{\begin{matrix} C^m H^{m-2} \\ M^2 \\ M \end{matrix}\right\} X \; \vdots \vdots \vdots \; \left\{\begin{matrix} C^m H^{m-x} \\ M^x \\ M \end{matrix}\right\} X,$$

X représentant du chlore, du brome ou de l'iode.

Après l'examen de tous les composés que nous venons d'étudier, il ne doit rester aucun doute sur la nature de l'alcool caprylique, et je ne vois pas la nécessité de réfuter le travail de M. Wills, qui lui attribue la composition de l'alcool œnanthylique. La purification difficile de l'alcool ferait-elle craindre de n'avoir que des mélanges? La densité de vapeur de l'hydrogène carboné qu'on obtient très-pur et la manière dont l'alcool caprylique dérive de l'acide ricinolique suffiraient pour lever toute incertitude, si aux analyses que j'ai faites, je n'avais encore à joindre celles de MM. W. Squire et Moschnin et l'autorité de M. Cahours.

Afin de bien faire ressortir les liaisons qui existent entre l'alcool caprylique et les autres alcools, et en même temps les lacunes qu'il faut combler, je vais réunir sous forme de tableau, les composés définis précédemment décrits :

Formules.	Noms des substances.
$C^{16} H^{18} O^2$	Alcool caprylique.
$\left.\begin{matrix} C^{16} H^{17} \\ C^{16} H^{17} \end{matrix}\right\}$	Capryle.
$C^{16} H^{16}$	Caprylène.
$C^{16} H^{16} Br^2$	Caprylène bromé.
$\left.\begin{matrix} C^{16} H^{11} \\ Cl^5 \end{matrix}\right\}$	Caprylène chloré.
$\left.\begin{matrix} C^{16} H^{15} \\ (Az O^4) \end{matrix}\right\}$	Nitrocaprylène.
$\begin{matrix} C^{16} H^{14} \\ 2(Az O^4) \end{matrix}$	Binitrocaprylène.

Formules.	Noms des substances.
$C^{16}H^{11}O^{2}$ / Cl^{6} }	Chlorocaprylal.
$C^{16}H^{17}O^{2}$ / K }	Alcool caprylique potassé.
$C^{16}H^{17}O^{2}$ / Na }	Alcool caprylique sodé.
$C^{16}H^{16}O^{4}$	Acide caprylique.
$C^{16}H^{18}O^{2}, 2SO^{3}$	Acide sulfocaprylique.
$C^{16}H^{17}O, KO, 2SO^{3} + HO$	Sulfocaprylate de potasse.
$C^{16}H^{17}O, BaO, 2SO^{3} + 3HO$.	Sulfocaprylate de baryte.
$C^{16}H^{17}O$ / $C^{16}H^{17}O$ } $2SO^{3}$	Sulfate de capryle.
$C^{16}H^{18}O^{2}, 2PhO^{5}$	Acide phosphocaprylique.
$C^{16}H^{17}Cl$	Éther caprylchlorhydrique (chlorure de caprylium).
$C^{16}H^{17}Br$	Éther caprylbromhydrique (bromure de caprylium).
$C^{16}H^{17}I$	Éther capryliodhydrique (iodure de caprylium).
$C^{16}H^{17}S$ / $C^{16}H^{17}S$ }	Éther caprylsulfhydrique (sulfure de caprylium).
$C^{16}H^{17}O, C^{4}H^{3}O^{3}$	Éther caprylacétique (acétate de caprylium).
$C^{6}H^{17}O, AzO^{5}$	Éther caprylazotique (azotate de caprylium).
$C^{16}H^{17}O$ / $C^{2}H^{3}O$ }	Éther méthylcaprylique.
$C^{16}H^{17}O$ / $C^{4}H^{5}O$ }	Éther éthylcaprylique.
$C^{16}H^{17}O$ / $C^{10}H^{11}O$ }	Éther amylcaprylique.
$C^{16}H^{17}O$ / $C^{16}H^{17}O$ }	Éther caprylique.

Formules.	Noms des substances.
$C^{16}H^{19}Az = \left\{ \begin{matrix} C^{16}H^{17} \\ H \\ H \end{matrix} \right\} Az$	Capryliaque.
$C^{16}H^{19}Az, SO^3, HO$	Sulfate de capryliaque.
$C^{16}H^{19}Az, AzO^5, HO$	Azotate de capryliaque.
$C^{16}H^{19}Az, ClH$	Chlorhydrate de capryliaque.
$C^{16}H^{19}Az, ClH, PtCl^2$	Chloroplatinate de capryliaque.
$C^{16}H^{19}Az, ClH, AuCl^3$	Chloraurate de capryliaque.
$C^{16}H^{19}Az, IH$	Iodhydrate de capryliaque.
$\left. \begin{matrix} C^{16}H^{18}Az, IH \\ (C^4H^5) \end{matrix} \right\}$	Iodhydrate d'éthylcapryliaque.

OBSERVATIONS SUR LA FUSION ET LA SOLIDIFICATION;

PAR M. JULES BOUIS.

Certains corps peuvent prendre l'état solide, l'état liquide ou l'état gazeux, suivant les circonstances dans lesquelles ils sont placés. L'eau, le soufre, le phosphore, le potassium, le zinc, le mercure, etc., sont dans ce cas, et lorsqu'on dit simplement qu'un corps est solide ou liquide, on est convenu d'admettre que c'est à la température ambiante; car ici tout est relatif. Certaines substances solides dans les pays froids sont habituellement liquides dans les contrées chaudes; ces changements d'état ne modifient pas la composition des corps; leur nature chimique est la même; les propriétés physiques seules ont varié.

Le nombre des substances infusibles devient tous les jours plus restreint à mesure que l'on applique les découvertes de la physique et de la chimie. Ainsi nous pouvons fondre et filer la silice au moyen de la lampe à oxygène et à éther, dont M. Gaudin a su tirer un grand parti, et si nous portons notre attention sur les intéressantes expériences de

M. Despretz relatives à la fusion du carbone, nous pouvons espérer qu'on arrivera à fondre toutes les substances indécomposables par la chaleur.

Dans les ouvrages de physique, on trouve souvent des discordances très-grandes dans les nombres indiquant le point de fusion d'une substance; les traités de chimie nous présentent des différences encore bien plus fortes, si l'on examine les points de fusion des corps gras. Et cependant il semble au premier abord bien facile de prendre un point de fusion.

La fusion est, en effet, le passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide; et l'on part de ce principe que ce changement a lieu à une température fixe qui est toujours la même pour le même corps. Toute la difficulté consiste donc a bien observer ce point.

Sachant en outre qu'un corps se solidifie ordinairement à la température à laquelle il a fondu, on prend pour point de fusion celui de la solidification, et c'est ce qui occasionne souvent en partie les écarts dont je parlais plus haut.

Ne savons-nous pas que l'eau peut être portée à — 10 ou à — 12 degrés sans se congéler, d'après Gay-Lussac et que M. Despretz, dans ses expériences sur le maximum de condensation de l'eau, a observé des abaissements plus considérables ?

Le phosphore qui fond à 44 degrés, se conserve quelquefois liquide à la température ordinaire et l'on est obligé de l'agiter pour le faire solidifier; M. Schrœtter a pu l'obtenir liquide à — 5 degrés.

Le soufre nous présente un exemple tout aussi frappant; M. Faraday a indiqué depuis longtemps cette expérience curieuse qui consiste à fondre du soufre et à le laisser refroidir sur la boule d'un thermomètre; il se maintient en goutelettes à la température ordinaire et devient subitement solide par le moindre attouchement. On pourrait citer

un grand nombre d'exemples semblables qui s'offrent tous les jours aux observateurs.

Je ne me propose pas ici d'étudier les différents phénomènes qui se produisent pendant la fusion ou la solidification des corps. M'occupant depuis plusieurs années de recherches sur les corps gras, j'ai dû naturellement examiner les différents procédés propres à prendre leurs points de fusion; cela m'a fourni l'occasion de faire quelques remarques que je n'aurais pas encore fait connaître, si l'attention des chimistes ne s'était fixée sur ce point.

Passons rapidement en revue les procédés mis en usage pour les déterminations des points de fusion.

Celui qui se présente le premier à l'esprit et qui paraît le plus simple consiste à chauffer la matière en tenant un thermomètre plongé dedans et à observer le moment où elle entre en fusion.

Certaines personnes remplissent de petites ampoules du corps à examiner, placent celles-ci dans de l'eau que l'on chauffe et prennent la température de l'eau au moment où le liquide paraît dans la boule.

Il en est qui attachent, au moyen d'un fil, des fragments de la matière au réservoir du thermomètre qu'ils chauffent dans l'eau et déterminent la température au moment où le corps se détache.

J'ai essayé de prendre les points de fusion en me basant sur le principe de la chaleur latente de fusion; pour cela, je recouvre le réservoir d'un thermomètre d'une couche très-mince de la substance, je porte l'instrument dans une enceinte dont la température est élevée de quelques degrés au-dessus de celle à laquelle le corps fond. On voit bientôt la matière devenir liquide, couler le long du réservoir et en même temps la colonne thermométrique rester un instant stationnaire, ce qui indique le point de fusion. Il n'est pas nécessaire d'examiner le réservoir du thermomètre pour arriver au résultat; il suffit d'observer la

marche du thermomètre à des intervalles égaux et de noter le point où l'élévation de température est très-faible, sinon nulle.

Les différents procédés que je viens de décrire paraissent bons en principe, mais présentent dans l'application des difficultés très-grandes dues à la mauvaise conductibilité des corps gras pour la chaleur. Pour fondre en effet les matières grasses et les maintenir à une température voisine de leur point de fusion, il faut employer beaucoup de temps et de précautions, conditions sans lesquelles une partie de la masse reste longtemps solide au sein du liquide porté souvent à une température assez élevée. Les ouvriers dans les fabriques connaissent parfaitement cela et prennent leurs dispositions en conséquence s'ils ont à fondre des quantités considérables de matières grasses.

Un phénomène analogue se produit lorsqu'on chauffe du soufre dans un vase sans l'agiter; la partie inférieure passe à la modification visqueuse, pendant qu'au centre ou à la partie supérieure on voit des parties non fondues.

J'indiquerai maintenant le moyen auquel je me suis arrêté et qui me paraît le plus sûr. Je choisis des tubes très-minces de 4 à 5 millimètres de diamètre et d'une longueur de 12 à 15 centimètres; j'effile une des extrémités de manière à former un petit tube très-étroit de 2 centimètres environ. Je mets dans le bout du tube effilé 3 centimètres de la substance grasse que je laisse solidifier. Les tubes ainsi préparés sont introduits dans un vase plein d'eau, préalablement portée à une température inférieure de quelques degrés à celle du point de fusion du corps gras; l'eau est chauffée très-lentement et agitée sans cesse; dès que la matière fond, la pression extérieure de l'eau, qui peut être aussi faible que l'on veut, la pousse et la fait monter dans l'intérieur du tube. On observe à ce moment la température de l'eau qui est celle du point de fusion du corps soumis à l'expérience.

Rarement on indique dans les ouvrages le véritable point de fusion ; on se contente d'observer le point de solidification que l'on donne comme le point de fusion. Lorsque l'on agit sur des matières acides, on arrive à peu près aux mêmes nombres, mais pour certaines matières neutres les différences sont énormes, d'autant plus qu'elles ne sont pas constantes et qu'elles varient selon plusieurs circonstances que nous étudierons plus loin. Ainsi, d'après M. Berthelot, la monomargarine fond à 56 degrés et se solidifie à 49 degrés ; la palmitine, suivant M. Duffy, fond à 61,5 et se solidifie à 45,5 ; MM. Pelouze et Boudet indiquent 50 degrés et Sthenhouse 48 degrés pour son point de fusion. Le beurre de cacao fond à 30 degrés et se solidifie à 23 degrés. Le point de fusion du blanc de baleine serait à 42,7, d'après M. Person ; on indique ordinairement 49 degrés.

Je ne puis indiquer ces différences sans rappeler une observation faite par M. Chevreul et que j'ai plusieurs fois vérifiée : l'éthal fondu dans un tube se prend à 48 degrés, fondu sur l'eau il se solidifie à 51 degrés.

Je me borne à citer ces exemples, qui pourraient être très-multipliés, pour faire ressortir la nécessité de bien préciser si l'on a pris le point de fusion ou le point de solidification, circonstance, je le répète, que l'on ne mentionne pas assez dans les Mémoires de chimie.

On prend de préférence le point de solidification qui est plus aisé à déterminer que le point de fusion. La matière est fondue dans un petit tube et un thermomètre plongé dedans fait connaître par sa fixité ou par une élévation de température le moment où la substance se prend. Pendant toute la durée de la solidification, le thermomètre restant fixe, on arrive à connaître la température de solidification, surtout pour les acides qui présentent assez de régularité et de fixité ; mais les corps neutres ne se comportent pas de même, et il est important de pouvoir observer ce point avec précision, pour résoudre certaines questions relatives

aux mélanges. J'ai en conséquence fait usage de la méthode du refroidissement. La matière a été fondue dans un tube dans lequel plongeait un thermomètre très-sensible et indiquant les dixièmes de degré; le tube était placé dans un vase vide à l'abri de toute cause de changement brusque de température. Au moyen d'une montre à secondes on observait le temps que le thermomètre mettait à descendre de 1 degré, ou bien on notait la température chaque minute ou toutes les 30 secondes.

Je me suis assuré par un grand nombre d'expériences que toutes les précautions indispensables pour un travail de physique pure devenaient inutiles pour la question qui nous occupe. J'ai voulu rendre le procédé pratique autant que possible, et je dois dire que dans la plupart des cas il suffit d'étudier la loi du refroidissement en maintenant tout simplement le tube au moyen d'un bouchon de liége dans l'axe d'un flacon vide exposé librement à l'air ou plongé lui-même dans un grand vase d'eau. Les temps que la matière met à se refroidir sont variables selon les circonstances dans lesquelles on se place; mais peu importe, le moment de la solidification une fois arrivé, on trouve toujours la même température. Il est bien entendu, d'après ce que nous avons déjà dit plus haut, qu'il faut de temps en temps imprimer une légère secousse au thermomètre pour que la matière ne soit pas en repos parfait.

A l'appui de ce que je viens d'avancer, je me bornerai à citer deux expériences faites sur la même matière et dans des circonstances différentes. Dans l'une, on a examiné le refroidissement de l'acide stéarique du commerce en refroidissant brusquement le vase dans la glace fondante et observant le thermomètre toutes les trente secondes; dans l'autre, on a laissé refroidir très-lentement le même ballon contenant l'acide dans un appareil rempli de coton et en notant la marche du thermomètre toutes les cinq minutes. Les résultats ont été identiques, et dans les deux cas on a

trouvé que la solidification a eu lieu à 54 degrés : c'est (qui résulte des nombres suivants :

ACIDE STÉARIQUE DU COMMERCE

REFROIDI DANS LA GLACE.		REFROIDI TRÈS-LENTEMENT.
Températures observées toutes les 30 secondes.		Températures observées toutes les 5 minutes.
°	°	°
60,0	54,7	71,4
59,5	54,6	68,3
58,9	54,5	65,6
58,5	54,45	63,2
58,0	54,4	60,8
57,6	54,3	58,6
57,3	54,2	56,8
56,9	54,15	55,4
56,5	54,05	54,4
56,25	54,0	54,2
56,0	54,0	54,1
55,7	53,95	54,0
55,5	53,9	54,0
55,4	53,8	53,9
55,2	»	53,8
55,0	»	53,75
54,9	»	53,7
54,8	»	53,6

Comme nous aurons plus loin l'occasion de revenir su les points de solidification de plusieurs substances, je vai indiquer les nombres fournis par quelques-unes d'entı elles.

STÉARINE. — Températures observées toutes les minutes.		SUIF. — Températures observées toutes les deux minutes.		ACIDE STÉARIQUE (de la fabrique de l'Étoile). — Températures observées de minute en minute.		ETHAL. — Températures observées de minute en minute.		BLANC DE BALEINE ET ACIDE SÉBACIQUE. (20 p. 100 d'ac.) — Températures observées toutes les minutes.	
63°,0		46°,1		60°,0		88°,0		150°,0	
60,0		44,0		57,6		79,0		131,0	
57,0		41,9		55,1		72,0		119,0	
54,8		40,0		55,7		66,0		112,0	
53,0		38,5		55,6		61,0		106,0	
51,0		37,0		55,55	stationnaire.	57,0		100,5	
49,0		35,8		55,55		53,0		95,5	
47,4		35,0		55,5		50,0		90,0	
46,4		34,5		55,4		48,0		85,0	
45,6		34,3	stationnaire.	55,3		46,5		80,5	
45,4	stationnaire.	34,3		55,1		45,8		76,5	
45,4		34,7	remonte.	54,8		45,2		73,0	
45,9	remonte.	35,0		54,5		45,0	stationnaire.	69,0	
46,4		35,3		54,3		45,0		65,0	
47,4		35,8		53,9		44,8		61,5	
48,6		36,1		53,5		44,2		58,0	
50,2		36,5		53,2		43,5		55,0	
51,3		36,8		52,8		"		52,0	
51,7		36,8		52,3		"		50,0	
51,9		36,6	redescend.	51,75		"		48,0	
51,9		36,3		51,0		"		47,0	
51,8	redescend.	36,0		50,2		"		46,0	
51,6		35,6		49,3		"		46,0	
51,2		35,1		48,3		"		45,9	stat. 8 minutes.
50,8		34,6		47,2		"		45,6	
50,3		34,1		46,1		"		45,0	
49,8		33,6		"		"		44,9	
49,0		"		"		"		44,5	
47,9		"		"		"		"	

A l'inspection des tableaux, on ne voit pas toujours très-nettement les résultats de l'expérience; il convient alors de les représenter par des courbes, qui offrent l'avantage immense de corriger les erreurs d'observation dues à des causes accidentelles et de dispenser de noter la marche des thermomètres à des intervalles égaux. La construction de ces courbes est trop simple, leur usage est maintenant trop répandu pour que je m'arrête sur le moyen de les tracer.

Sur l'axe des ordonnées, je prends les températures; les temps sont comptés sur l'axe des abscisses.

En examinant les courbes tracées d'après les nombres précédents, on voit qu'arrivées à un certain point elles sont brusquement arrêtées pour donner une ligne horizontale qui indique bien que le thermomètre est resté stationnaire; le nombre inscrit sur l'axe des ordonnées correspondant à cette ligne représente donc le point de solidification. Mais il arrive souvent que pendant le changement d'état du corps, la température s'élève par suite du dégagement de la chaleur latente; la courbe indique bien ce qui se passe; elle se relève, pour redescendre ensuite et continuer sa marche régulière. Où se trouve dans ce cas le point de solidification ? Je pense qu'il faut le placer au point où la courbe commence à se relever, c'est-à-dire au moment où la chaleur latente se dégage. Le thermomètre ne remonte pas toujours également pour la même substance; tantôt l'élévation de température est de 8 degrés ou 10 degrés, tantôt de 1 degré ou même moins. La stéarine et le suif en fournissent des exemples frappants. Ainsi de la stéarine fondue à 62 degrés s'est solidifiée à 49°,8, et le thermomètre a remonté à 51°,5. La même matière, chauffée à 100 degrés dans le même vase et refroidie dans les mêmes conditions, a commencé à se solidifier à 47°,2, et la température ne s'est élevée qu'à 47°,6. Dans une autre circonstance, la stéarine chauffée à 74 degrés s'est prise en masse à 39°,6, et la température a remonté à 44°,9.

D'après les observations que nous avons déjà faites, nous voyons que tous les corps ne se comportent pas de la même manière lorsqu'on vient à les solidifier. Dans la plupart des cas, le point de solidification est constant pour la même matière, quel que soit le moyen de refroidissement; souvent aussi le point de solidification est variable et met dans l'embarras les personnes intéressées à le connaître exactement. Parmi les causes qui modifient les changements dans ces points de fusion ou de solidification, se présente en première ligne la chaleur.

Quelques exemples suffiront pour faire bien comprendre l'influence qu'elle exerce sur ces phénomènes.

Un échantillon de suif fondu à 43 degrés a été refroidi en l'agitant constamment, il s'est pris à 40 degrés; le même, chauffé à 70 degrés et refroidi lentement, ne s'est pris qu'à 31 degrés. Le lendemain ce même suif fondu à 42 degrés, s'est solidifié à 38°,5; on l'a ensuite porté à 62 degrés, et on l'a refroidi brusquement: malgré l'agitation, il ne s'est solidifié qu'à 30 degrés.

Du suif chauffé à 150 degrés, et puis refroidi dans un mélange réfrigérant, s'est comporté comme s'il n'avait pas été porté à une température élevée; car fondu à 44 degrés, il s'est repris par l'agitation à 39 degrés. J'ai varié ces expériences d'une infinité de manières, et j'en ai conclu seulement que le point de solidification est d'autant plus bas que le corps a été soumis à une température plus élevée; l'agitation pendant le refroidissement peut toutefois modifier les résultats.

M. Duffy a fait des expériences analogues qui lui ont donné les résultats suivants : de la stéarine, cristallisée trente-deux fois dans l'éther et fondant à 64 degrés, a été chauffée à 4 degrés au-dessus de son point de fusion; elle ne s'est solidifiée qu'à 50°,5. Il la considère alors comme la première modification de cette substance. Si, après avoir laissé se concréter la stéarine fondue dans ces dernières

conditions, on la chauffe à 1 degré ou 2 degrés seulement au-dessus de son point de fusion, elle se solidifie lentement à 1 degré ou 2 degrés au-dessous, en formant une masse opaque et friable. Cette masse forme la troisième modification de la stéarine, et son point de fusion est situé à 66°,5.

La stéarine du suif de bœuf, la palmitine, la margarine du beurre, la margarine de la graisse d'homme, etc., ont donné les résultats exposés dans le tableau suivant :

NOMS DES SUBSTANCES.	POINT de solidification.	POINT DE FUSION DE LA MODIFICATION		
		α	β	γ
Stéarine du suif de mouton....	51°,7	52°,0	64°,2	69°,7
Stéarine du suif de bœuf.......	50,5	51,0	63,0	67,0
Graisse solide d'origine végétale.	45,0	43,6	62,0	64,5
Palmitine de l'huile de palme...	45,5	46,0	61,7	62,8
Margarine du beurre...........	40,0	40,5	51,0	52,6
Margarine de la graisse d'homme	43,5	44,2	54,5	56,0

Je ne connais pas les moyens que M. Duffy a employés pour déterminer les points de fusion ou de solidification, et je ne pense pas qu'il ait répété plusieurs fois les mêmes expériences, car il aurait certainement trouvé des nombres variables. Les essais multipliés que j'ai été à même de faire sur les corps gras m'ont démontré qu'il n'y avait rien de précis à cet égard, et m'autorisent à ne pas admettre les trois états isomériques dont je viens de parler.

En étudiant les circonstances qui produisent les modifications dans les points de fusion ou de solidification, on peut expliquer ces phénomènes en admettant que les corps gras absorbent, *emmagasinent*, si je puis m'exprimer ainsi, une quantité de chaleur d'autant plus grande qu'ils ont été chauffés à une température plus élevée, et qu'ils ne l'abandonnent, à cause de leur mauvaise conductibilité,

que très-lentement : ce qui peut occasionner un retard dans le point de solidification ou une avance dans le point de fusion. Le moyen de résoudre cette question serait de maintenir longtemps les corps à des températures diverses, et de les soumettre ensuite à la combustion dans un calorimètre convenable. Le nombre de calories fourni par un même poids de matière ne laisserait aucun doute à cet égard. Cette manière de voir est du reste conforme à un fait cité par MM. Favre et Silbermann dans leur consciencieux travail sur la combustion des corps. Ces deux physiciens ont vu que le diamant chauffé donnait par la combustion un nombre de calories plus considérable que le diamant non chauffé.

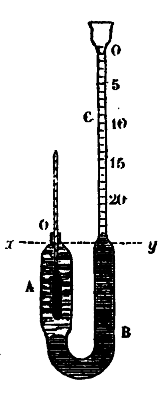
Par suite des modifications survenues dans l'état moléculaire des corps, on admet généralement des différences de densité. Ces déterminations sont délicates et ne peuvent être entreprises par les procédés ordinaires, en raison de la contraction que les corps gras éprouvent par la solidification et des cavités formées dans leur intérieur. J'ai construit un petit appareil qui permettra de déterminer exactement les contractions ou les dilatations des corps à toutes les températures, et par suite leur densité. Aucun instrument, à ma connaissance, n'a été indiqué pour cet usage, et cependant son utilité pratique est très-grande, soit pour les matières prises isolément, soit pour les mélanges.

L'appareil dont je me sers est fort simple; il se compose d'un tube cylindrique A de 10 centimètres cubes environ de capacité, ouvert à sa partie supérieure; à la partie inférieure est soudé un tube B d'un diamètre plus étroit et d'une longueur égale à celle du tube A; il est terminé par un tube d'un diamètre plus petit et de 50 à 60 centimètres de long, calibré et divisé sur toute sa longueur à partir du sommet. C'est en définitive la forme d'un baromètre à siphon ouvert à ses deux extrémités.

Après avoir introduit un peu de mercure dans la branche

recourbée, on remplit le cylindre A de la matière à examiner fondue, et on ferme ensuite hermétiquement l'ouverture *o*; tout en maintenant la matière fondue, on verse par la partie supérieure du tube du mercure, de manière à le remplir totalement jusqu'à la division *o*.

L'appareil ainsi disposé, étant plongé jusqu'au niveau *xy* dans un milieu dont la température pourra être maintenue fixe assez longtemps pour que l'équilibre s'établisse bien, il est facile de comprendre que l'on aura tous les éléments nécessaires à la détermination de la densité. En effet, les capacités A, B, C peuvent être connues très-exactement



par le poids de mercure qu'elles contiennent, et par suite on a le rapport entre le volume du cylindre A et celui d'une division du tube C.

Je suppose maintenant que je veuille prendre la densité du suif, par exemple, à diverses températures. Je remplis l'appareil comme je l'ai indiqué plus haut, et je le porte jusqu'au niveau *xy* dans un vase contenant de l'eau à 45 degrés. J'ai d'avance pesé la quantité de suif introduite dans le cylindre A; je connais aussi son volume qui occupera exactement le tube A, ou de plus une partie de la branche B. Connaissant donc le poids et le volume à une température déterminée, j'aurai la densité.

L'appareil ne présenterait aucun avantage dans ce cas-ci; mais lorsqu'on opère au-dessous du point de solidification, on en reconnaît l'utilité. Ainsi, en portant le tube à 30 degrés, le suif se prend, se contracte, et, par suite de la pression exercée par la colonne de mercure, les cavités intérieures disparaissent et sont remplies de métal. La contraction indiquée par l'abaissement du mercure dans la colonne C fait connaître le volume du suif à cette température de 30 degrés, et par conséquent sa densité, qui sera devenue d'autant plus forte que le volume sera plus petit.

Afin de tenir compte de la contraction éprouvée par le mercure de la branche B et du changement de volume du tube, ce qui serait facile à calculer, il est, je crois, préférable de faire aux mêmes températures des expériences, en remplaçant la matière grasse par de l'eau; ces essais une fois inscrits servent pour toutes les déterminations subséquentes.

Habituellement j'emploie l'appareil que je viens de décrire pour étudier en même temps le refroidissement et connaître le point de solidification; j'introduis par l'ouverture *o* le réservoir cylindrique d'un thermomètre qui occupe l'axe du tube, et qui me donne ainsi la température au centre de la masse.

Les corps gras en se solidifiant éprouvent des contractions plus ou moins considérables qu'il serait important de connaître d'une manière exacte. Rien de précis n'a été fait à cet égard; on sait seulement que certaines matières se contractent plus que d'autres, et l'expérience apprend aux industriels les moyens de remédier aux inconvénients occasionnés par ces contractions. Dans la fabrication des bougies stéariques, plusieurs opérations sont basées sur ce principe.

Pour connaître la contraction d'un corps, on l'introduit dans l'appareil muni du thermomètre; on le porte à quelques degrés au-dessus du point de fusion de la substance, et on étudie le refroidissement en notant en même temps la con-

traction indiquée sur la tige de l'instrument. On remarque que dans certains corps elle est très-faible, même pendant la solidification; d'autres corps, au contraire, se contractent considérablement au moment où la solidification commence, et cela seul indiquerait ce point en observant la courbe qui représente la marche du mercure dans le tube divisé. Chose curieuse, mais qui s'explique très-bien, pendant que le thermomètre placé au sein de la substance remonte par suite du changement d'état, le mercure descend avec rapidité dans la tige, qui pourrait être considérée comme celle d'un thermomètre. Tandis que le suif, par exemple, donne dans un appareil une contraction représentée par une longueur égale à 2, la même quantité de blanc de baleine sera exprimée par un nombre au moins vingt fois plus grand.

Le mélange de différents corps modifie la contraction et permet de reconnaître dans certains cas des altérations frauduleuses.

Ce procédé est rendu tout à fait pratique en donnant à l'appareil des proportions un peu plus grandes et en remplaçant le mercure par l'eau.

Je m'abstiens de donner pour le moment les nombres indiquant les contractions relatives des différentes substances; je les ferai connaître lorsque j'aurai terminé, en m'entourant de toutes les précautions convenables, un travail complet sur cette question importante; je rapporterai en même temps les valeurs fournies par les mélanges en proportions variables des principaux corps gras employés dans l'industrie.

Après avoir indiqué le moyen de déterminer avec précision le point de solidification d'une substance, on peut se demander ce qui arrive lorsque deux ou plusieurs de ces matières sont mélangées. Se comportent-elles comme des alliages?

Et d'abord j'ai constaté que deux corps gras fondus séparément et maintenus à la même température se mélangent

intimement sans que le thermomètre indique la moindre variation. Pour cela, j'ai placé l'un des corps dans un tube d'un diamètre un peu large, l'autre corps dans un tube très-mince et plus petit introduit dans le premier. Les deux tubes concentriques ont été longtemps chauffés à une même température; le tube intérieur portait un thermomètre et une tige de platine. L'équilibre de température étant bien établi, on cassait avec la tige de platine le fond du tube; les deux matières bien mélangées alors avec le thermomètre n'ont jamais indiqué d'élévation ni de diminution de température. L'acide stéarique, l'acide éthalique, le blanc de baleine, la stéarine, le suif, ont été employés dans ces essais.

Les corps gras ne présenteraient donc pas sous ce rapport les mêmes phénomènes que les alliages, puisque M. Person a fait voir (1) que dans la formation de ces derniers, il y a de la chaleur dégagée. Ainsi le thermomètre s'élève d'une trentaine de degrés en mélangeant du plomb et du bismuth fondus.

Depuis les beaux travaux de M. Chevreul sur les corps gras, on sait que les acides solides de la saponification du suif fondent vers 55 degrés, et cependant chacun de ces acides pris séparément entre en fusion à une température plus élevée. M. Gottlieb a fait des expériences directes en prenant des quantités variables d'acide stéarique et d'acide margarique, et il a trouvé qu'un mélange de

30	part. d'ac. stéariq. et	10	part. d'ac. margariq. fond à	65°,5
25	»	10	»	65°,0
20	»	10	»	64°,0
15	»	10	»	61°,0
10	»	10	»	58°,0
10	»	15	»	57°,0
10	»	20	»	56°,5
10	»	25	»	56°,0
10	»	30	»	56°,0

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXIV, page 146.

M. Heintz (1) vient de publier des recherches sur cette question ; il a examiné les mélanges formés par les acides

Stéarique	($C^{36}H^{36}O^4$)	fondant à	69°,2
Palmitique	($C^{32}H^{32}O^4$)	»	62°
Myristique	($C^{28}H^{28}O^4$)	»	53°,8
Laurostéarique	($C^{24}H^{24}O^4$)	»	43°,6

Il a trouvé, par exemple, qu'un mélange de

30 p. d'ac. stéarique et 70 d'ac. palmitique fond à 55°,1 et se solidif. à 54°,[illegible]
30 » palmitique et 70 d'ac. myristique fond à 46°,2 » 44°,[illegible]
30 » myristiq. et 70 d'ac. laurostéarique fond à 35°,1 » 32°,[illegible]

De l'ensemble de ses résultats M. Heintz tire les conclusions suivantes :

« 1°. En ajoutant à un acide gras, de quatre à dix fois moins d'un autre acide gras, on abaisse le point de fusion du mélange.

» 2°. Lorsque les deux acides gras ne diffèrent que de C^4H^4, le mélange le plus fusible qu'ils puissent former contient, sur 100 parties, 30 parties de l'acide dont l'équivalent est le plus élevé.

» 3°. Lorsque les deux acides gras diffèrent par 2 (C^4H^4), le mélange le plus fusible renferme 25 pour 100 de l'acide le plus riche en carbone.

» 4°. Quand la différence est de 3 (C^4H^4), le mélange le plus fusible ne renferme plus que 20 pour 100 de l'acide le plus carboné.

» 5°. D'où il résulte que le produit le plus fusible s'obtient avec d'autant moins d'acide à équivalent élevé que les deux acides constituants diffèrent davantage par le carbone.

» 6°. Que l'on prenne, d'une part, un mélange formé de

(1) *Journal für praktische Chemie*, tome LXII, page 346 ; et *Journal de Pharmacie*, octobre 1854.

9 parties d'acide $C^n H^n O^4$ et d'une partie d'acide $C^{n+1} H^{n+1} O^4$, et d'autre part un mélange contenant toujours 9 parties du premier acide sur une partie d'acide $C^{n-1} H^{n-1} O^4$, on a deux produits qui possèdent le même point de fusion.

» 7°. Un mélange contenant un peu plus de 3 parties d'acide $C^n H^n O^4$ et un peu moins de 7 parties d'acide $C^{n+1} H^{n+1} O^4$, possède le point de fusion de l'acide $C^n H^n O^4$ à l'état pur.

» 8°. Étant donné un mélange contenant deux acides gras qui ne diffèrent que par $C^4 H^4$, on peut en abaisser le point de fusion en l'additionnant d'une petite quantité d'un acide dont l'équivalent est plus élevé que l'équivalent de l'un ou de l'autre des acides constituants. »

De mon côté, j'avais entrepris des expériences analogues qui ne m'ont pas conduit aux mêmes conséquences. Je citerai quelques-uns des essais que j'ai faits dans le but d'éclaircir la question des mélanges qui présente en effet des résultats inattendus.

a. Un mélange de 30 parties d'acide sébacique et 70 parties d'éthal fondu à 150 degrés a commencé à cristalliser à 49 degrés; il s'est pris en masse à 43,5, et le thermomètre est resté stationnaire.

b. Un mélange de 80 parties de blanc de baleine et 20 parties d'acide sébacique a été chauffé à 150 degrés; par le refroidissement il s'est déposé à une température élevée une partie solide; le thermomètre n'est pas resté stationnaire: il a continué à baisser régulièrement jusqu'à 45°,9, température que la matière a conservée pendant huit minutes; or cette température est celle du point de solidification du blanc de baleine qui a été employé.

c. Du suif et de l'acide sébacique fondus à parties égales ont donné un mélange qui s'est pris en masse vers 117 degrés; le thermomètre, resté un instant fixe, est redescendu rapidement jusque vers 33 degrés, point de solidification

du suif; il y a donc eu ici deux points de solidification, quoique la matière parût solide à 117 degrés.

d. Ce phénomène a été rendu plus visible en ajoutant à de l'acide stéarique du commerce 15 pour 100 d'acide sébacique. Par le refroidissement on a observé un point fixe à 72 degrés, et un autre à 54°,3. La courbe qui représenterait la marche du refroidissement offrirait deux points d'arrêt.

e. Un échantillon d'acide stéarique du commerce renfermant 5 pour 100 d'acide sébacique, s'est pris complétement à 54°,95, point de solidification de l'acide stéarique qui avait été employé.

Cette expérience, répétée plusieurs fois sur de l'acide stéarique d'origines diverses, et en variant la proportion d'acide sébacique, a donné le premier point fixe variable et le second correspondant généralement à celui de l'acide stéarique.

f. Un mélange d'acide éthalique et d'acide stéarique se solidifiant, l'un à 62 degrés et l'autre à 53°,6, s'est pris en masse à 54°,6.

g. J'ajouterai, enfin, que j'ai fondu ensemble 50 parties d'acide palmitique et 50 parties d'acide isobénique, dont le point de solidification est à 53°,5. Par le refroidissement le mélange s'est pris à 54°,5; j'ai ensuite rechauffé, après addition de 5 pour 100 d'acide sébacique, et j'ai obtenu le point de solidification à 54°,3.

Ces exemples suffisent pour faire voir que les résultats de M. Heintz et les miens ne s'accordent pas. Les conclusions auxquelles ce chimiste est arrivé ne me paraissent pas fondées, ou bien ne s'appliqueraient qu'aux acides sur lesquels il a opéré, et dans ce cas le chimiste allemand se serait trop pressé de généraliser.

En prenant tous les points de solidification par la méthode du refroidissement, je n'ai pu constater que deux substances mélangées donnaient un point de fusion ou de

solidification très-inférieur à celui de la substance fondant à la température la plus basse. Le fait existe cependant, et les bougies stéariques nous le prouvent; mais ce sont des cas isolés qui ne doivent pas, à mon avis, être posés en règle générale.

J'ai vu, au contraire, que dans le cas de deux corps gras fondus ensemble, il y a presque toujours solidification à la température du corps fondant à la plus basse température; mais en outre il y a solidification à une température plus élevée qui varie suivant les proportions de matière mises en présence. Aussi est-il souvent difficile de bien établir le véritable point de solidification de quelques mélanges; car une certaine quantité de la matière, d'abord solidifiée, reste répartie dans la substance fluide qui, à son passage à l'état solide, occasionne le second point de station du thermomètre.

Dans les alliages il y a un point fixe qui se produit toujours, quelles que soient les proportions des métaux, et qui est inférieur à celui du métal fondant à la plus basse température; il y a en outre un point très-variable dans les alliages binaires; dans les ternaires il y en a deux.

Les mélanges des corps gras ne se comporteraient donc pas comme les alliages métalliques auxquels on les a comparés; il serait possible que l'on arrivât aux mêmes conclusions en opérant sur des mélanges à proportions définies.

Quoi qu'il en soit, il n'en est pas moins curieux de voir l'influence que certains corps gras exercent sur d'autres pour les empêcher de se solidifier; les matières que l'on emploie quelquefois pour les durcir produisent de bons effets, sans atteindre le but qu'on se propose, et il ne serait pas sans intérêt pour la science et pour l'industrie de rechercher les circonstances qui peuvent ainsi changer l'aspect des corps et leur donner une apparence de dureté qu'ils ne possèdent réellement pas. C'est ainsi, par exemple, que

10 pour 100 de cire blanche détruisent la cristallisation de l'acide stéarique et le rendent cassant, sans que le point de solidification ait changé. Des phénomènes du même ordre sont produits par l'addition du soufre.

RECHERCHES SUR LES LOIS DU MAGNÉTISME DE ROTATION;

PAR M. ABRIA.

§ I. — *Méthode d'observation.*

L'une des découvertes les plus remarquables d'Arago est celle qu'il fit connaître en 1824 et 1825 sur l'action mutuelle qu'exercent un aimant et une plaque métallique non magnétique lorsque l'un des deux corps est en mouvement. Dans ces conditions, il se développe une force dont les effets sont de diminuer rapidement l'amplitude des oscillations de l'aiguille aimantée, sans changer sensiblement leur durée, lorsque cette aiguille oscille au-dessus de la plaque en repos. Si au contraire la plaque métallique est animée d'un mouvement de rotation, l'une des composantes de la force développée dévie l'aiguille ou lui communique un mouvement de rotation de même sens que celui de la plaque : les deux autres composantes sont, l'une normale à la plaque et répulsive, l'autre dirigée suivant le rayon et attractive ou répulsive selon que le pôle est plus ou moins éloigné du centre. La cause de ces phénomènes resta inconnue jusqu'à la découverte de l'induction électrodynamique par M. Faraday.

Plusieurs physiciens, notamment MM. Herschell et Babbage, Seebeck, Christie, Harris, Prévost et Colladon, Saigey, Nobili et Antinori, ont étudié ces phénomènes peu de temps après leur découverte. M. Matteucci s'en est aussi

récemment occupé, et a analysé plus exactement qu'on ne l'avait fait avant lui la distribution des courants électriques qui se développent dans une plaque métallique mise en mouvement en présence d'un fort aimant. Mais, malgré tout l'intérêt que présentent les recherches de ces savants physiciens, on peut dire qu'elles ne font pas connaître les lois du magnétisme de rotation. Ainsi on ne sait pas comment l'intensité de la force développée varie avec la distance mutuelle de l'aimant et de la plaque, avec l'épaisseur et la nature de cette dernière. Il serait également impossible de déterminer à priori quel sera l'angle d'écart d'une aiguille aimantée soumise à l'action d'une plaque animée d'une vitesse de rotation déterminée. Indépendamment de l'intérêt que la connaissance de ces lois offre par elle-même, il est permis d'espérer qu'elle jettera quelque lumière sur les lois de l'induction électrodynamique. Ces diverses considérations m'ont déterminé à entreprendre la recherche des lois de ces phénomènes et à essayer de déterminer expérimentalement, et indépendamment de toute vue théorique, la valeur de la force développée par le magnétisme en mouvement.

Je m'occuperai principalement du cas où l'aimant mobile autour d'un axe vertical est soumis à l'action d'une plaque horizontale dont le centre coïncide avec le fil de suspension. Le problème ainsi restreint offre deux cas principaux, selon que la plaque est en repos et l'aimant en mouvement, ou que l'inverse a lieu, la plaque étant en mouvement et l'aimant au contraire en repos. Il est aisé de pressentir que l'un de ces cas doit rentrer dans l'autre et que l'intensité de la force étant connue dans le premier, par exemple, on doit pouvoir en déduire la déviation que l'aimant éprouve dans le second.

L'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire sur l'action qu'une aiguille aimantée oscillant au-dessus d'une plaque en repos éprouve de la part de cette dernière con-

siste à comparer le mouvement de l'aiguille à celui d'un pendule dans un milieu résistant. La résistance du milieu est représentée par la force émanée de la plaque, et l'on peut admettre que cette force est proportionnelle à la vitesse. Les expériences déjà faites sur ce point, celles de M. Harris principalement, rendent cette proportionnalité extrêmement probable, et comme d'ailleurs c'est l'hypothèse la plus simple qu'on puisse admettre, il est bon de chercher à reconnaître si elle est conforme à l'observation.

Si l'on admet que la force émanée de la plaque est proportionnelle à la vitesse, on trouve, d'après les principes de la mécanique, que dans le cas des petites oscillations les amplitudes successives doivent former une progression géométrique décroissante dont la raison est (*) :

$$e^{-\frac{\pi\sqrt{ga}}{2\gamma k}}.$$

F représentant l'action de la terre sur l'aimant et a la demi-longueur de celui-ci, on a

$$F = \frac{g}{a}.$$

F′ représentant de même l'action de la plaque sur l'aiguille pour une vitesse égale à l'unité, on a

$$F' = \frac{g}{k}$$

et

$$\frac{F'}{F} = \frac{a}{k};$$

γ est une constante liée avec les autres quantités par la relation

$$\gamma = \sqrt{1 - \frac{ga}{4k^2}}.$$

(*) Poisson, *Traité de Mécanique*, tome I, page 351.

Elle exprime le rapport des durées des oscillations très-petites de l'aimant lorsqu'il est successivement soumis à l'influence seule de la terre, ou aux influences réunies de la terre et de la plaque; de sorte que si l'on appelle

T la durée des oscillations de l'aimant sous l'influence seule de la terre,

T' cette même durée sous les influences réunies de la terre et de la plaque, on a

$$T = \pi\sqrt{\frac{a}{g}},$$

$$T' = \frac{T}{\gamma};$$

π étant le rapport de la circonférence au diamètre;

e la base des logarithmes népériens.

Si l'on appelle β le rapport de deux amplitudes consécutives obtenu en divisant la plus petite par la plus grande, on aura donc

$$\beta = e^{-\frac{\pi\sqrt{ga}}{2\gamma k}},$$

d'où

$$\log\beta = -\frac{\pi}{2}\,\frac{\sqrt{ga}}{\gamma k}\cdot\log e = -\frac{\pi^2}{2\gamma T}\cdot\frac{F'}{F}\cdot\log e,$$

d'où

$$(1)\qquad \frac{F'}{F} = -\frac{2T}{\pi^2\log e}\,\gamma\log\beta;$$

on a de plus

$$\gamma = \sqrt{1 - \frac{\gamma^2\log^2\beta}{\pi^2\log^2 e}},$$

d'où

$$(2)\qquad \gamma = \frac{\pi\log e}{\sqrt{\log^2\beta + \pi^2\log^2 e}}.$$

Ainsi, dans l'hypothèse adoptée, l'intensité de la force émanée de la plaque est proportionnelle à $\frac{\log\beta}{T'}$ ou à $\gamma\log\beta$.

La durée T des oscillations de l'aiguille aimantée est accrue par l'action de la plaque dans le rapport de l'unité à la fraction γ. La théorie indique que cet accroissement est en général très-petit : si l'on suppose, par exemple,

$$\beta = 0,75, \quad \gamma = 0,9957, \quad T' = T\,(1 + 0,004),$$
$$\beta = 0,316, \quad \gamma = 0,9389, \quad T' = T\,(1 + 0,065).$$

Il semble au premier abord qu'il doit être facile de vérifier cette conséquence de la théorie et même de déterminer avec exactitude la valeur de la quantité γ. C'est en effet ce que l'on pourrait faire si l'on était libre de compter un grand nombre d'oscillations. Mais l'amplitude décroissant très-rapidement lorsque l'aiguille oscille sous l'influence de la plaque, on ne peut en compter avec certitude qu'un petit nombre, d'autant plus faible que la plaque agit avec plus d'énergie. Tout ce que l'on peut conclure de l'expérience, c'est que la durée des oscillations est plus grande sous l'influence de la plaque, mais l'accroissement ne peut être déterminé avec une précision suffisante. Les observations suivantes ne peuvent laisser, je crois, aucun doute à cet égard.

Je déterminai avec beaucoup de soin, à l'aide d'un compteur à pointage de Bréguet, permettant d'évaluer les dixièmes de seconde, la durée des oscillations d'un petit barreau aimanté observé à distance à l'aide d'une lunette microscope munie d'un micromètre à son foyer. La demi-amplitude ne dépassant pas 3 degrés, je trouvai pour la durée de 50 oscillations :

Dans une première série	323″,3
Dans une deuxième série......	323,5
Et après les expériences dont il vient d'être question...	323,2

Il en résulte pour la durée d'une oscillation les trois valeurs :

6,467
6,470
6,464

Admettons la valeur la plus élevée, 6″,47.

Sans toucher à l'aimant je plaçai au-dessous une plaque de cuivre rouge, d'un diamètre égal à la longueur du barreau aimanté et de 10 millimètres environ d'épaisseur, en laissant entre les surfaces voisines une distance d'à peu près 6 millimètres. Je trouvai qu'en observant avec la lunette je pouvais compter seize oscillations, dont les demi-amplitudes étaient approximativement de 15 degrés pour la première et 25 minutes pour la dernière. Au delà il était difficile de déterminer le moment précis de la fin de l'oscillation, et on perdait plus par l'incertitude qui en résultait qu'on ne gagnait par l'accroissement du nombre des oscillations.

Si la plaque n'avait exercé aucune influence, on aurait dû trouver pour la durée des seize oscillations 103″,5. L'observation donna :

103″,8
104,2
103,9
103,9

La plaque ayant été rapprochée de l'aimant, je trouvai qu'on pouvait compter exactement douze oscillations dont la durée aurait dû être de 77″,6. J'obtins :

78″,0
78,1
78,0
77,8

Enfin, à une moindre distance où l'on pouvait compter huit oscillations, on trouva pour leur durée :

52″,3
52,4
52,4

au lieu de 51″,8 qu'on aurait dû obtenir.

L'accroissement de la durée ne peut être attribué à celui des amplitudes : il est aisé de voir en effet que la demi-amplitude moyenne est représentée par $\alpha \frac{1-\beta^n}{(1-\beta)n}$, ou sensiblement par $\frac{\alpha}{(1-\beta)n}$; α étant la première demi-amplitude, β la fraction qui exprime le rapport de deux amplitudes consécutives et n le nombre des oscillations.

Or, pour la première série, $\beta = 0{,}80$ environ et $\alpha = 15°$; $\frac{\alpha}{(1-\beta)n} = 4°{,}7$. L'accroissement calculé par la formule

$$\frac{\alpha^2}{16}$$

n'est que de $0'',003$, et pour seize oscillations de $0'',048$: l'observation donne $0'',30$ à $0'',40$.

On peut encore faire le calcul en déterminant les amplitudes des oscillations consécutives et calculant pour chacune d'elles la durée de l'oscillation : on obtient ainsi la durée totale des seize, douze, huit oscillations dans l'hypothèse où la plaque ne doit pas exercer d'action, et cette durée est sensiblement plus petite que celle fournie par l'expérience.

Pour déterminer dans l'hypothèse adoptée la valeur de la force, il faut rechercher le rapport des amplitudes de deux oscillations consécutives. Voici le moyen que j'ai employé pour l'obtenir.

Supposons que l'aimant ayant été écarté d'un certain angle de sa position d'équilibre soit abandonné à lui-même et oscille sous l'influence de la plaque : admettons que l'on puisse déterminer les amplitudes

$$\alpha_0, \quad \alpha_1, \quad \alpha_2, \ldots, \quad \alpha_n$$

des oscillations successives. On aura, si β est indépendant de la grandeur de l'amplitude,

$$\alpha_n = \alpha_0 \beta^n,$$

d'où

$$\beta = \sqrt[n]{\frac{\alpha_n}{\alpha_0}}$$

et

$$\log \beta = \frac{\log \alpha_n - \log \alpha_0}{n}.$$

Cette valeur de β est déterminée par l'action de la plaque, la résistance de l'air et la torsion du fil : mais, en faisant une semblable série d'expériences après avoir enlevé la plaque, on obtiendra une valeur β' généralement très-petite, qui dépendra des causes étrangères à l'action de la plaque métallique. On peut admettre que la force est proportionnelle à $\log \beta - \log \beta'$.

La quantité β pouvant différer très-peu de l'unité et $\log \beta$ pouvant être très-petit, il est nécessaire d'apporter une grande précision dans la mesure des quantités α_0, α_n.

Après différents essais, voici le moyen auquel je me suis arrêté.

Le barreau aimanté suspendu à un faisceau de fils de soie porte une pièce d'ivoire AC A', *fig.* 1, sur laquelle sont

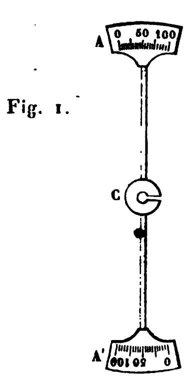


Fig. 1.

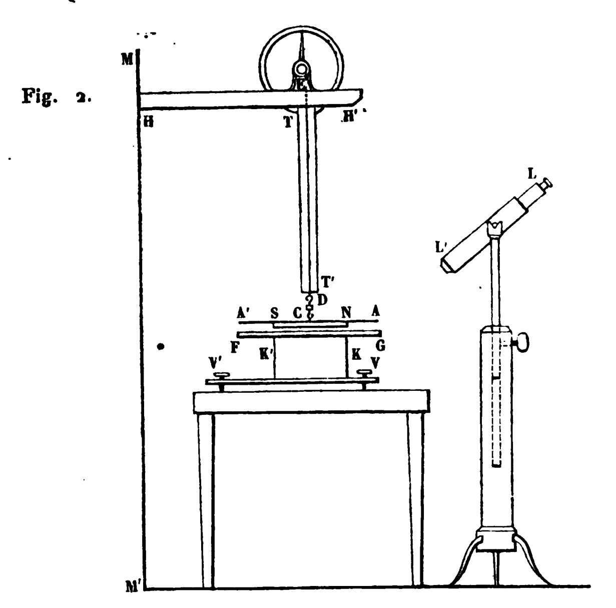
tracées dans une étendue de 25 millimètres environ des divisions très-fines, en général, au nombre de 100, convergeant vers le centre C. Le crochet qui sert à supporter

l'aimant porte un disque en laiton sur lequel repose la
d'ivoire : on fait coïncider le centre des divisions ave
de suspension. Un peu de cire molle placée au-dess
l'arc d'ivoire aide à le maintenir dans une positior
horizontale et l'empêche de se déplacer pendant les o
tions de l'aimant.

Une lunette-microscope, portant à son foyer un r
mètre divisé sur verre, est pointée sur l'aimant de m
que le trait central est dirigé vers le centre et coïncid
avec le rayon qui se trouve dans l'axe de la lunette.

La *fig.* 2 représente la disposition générale des
riences.

Fig. 2.



L'aimant NS, supportant la pièce d'ivoire AC A' q
avec lui un angle arbitraire, est suspendu, à l'aide d'u
ceau de fils de soie DE entouré d'un tube de verre T
dessus de la plaque métallique FG supportée par un l
bois KK et rendue horizontale à l'aide des vis calante

pièce HH′, qui porte l'appareil de suspension, est fixée tre un mur épais MM′. La lunette LL′ peut être placée ment à la distance convenable.

Lorsque l'aimant est en équilibre sous l'influence de la e terrestre, l'axe optique de la lunette rencontre l'arc voire à peu de distance de l'une de ses extrémités, par emple sur la division n° 10. On écarte l'aimant de sa sition d'équilibre d'une quantité convenablement déterminée : on le maintient pendant quelques instants dans te position à l'aide d'un arrêt, puis on l'abandonne à i-même en enlevant ce dernier. L'amplitude des oscillations de l'aimant décroissant continuellement, il arrive qu'à la fin de l'une d'elles l'un des traits situés vers l'extrémité de l'arc divisé coïncide avec le trait central du micromètre. On note cette division et celles qui après deux, quatre, six, etc., oscillations, viennent de nouveau se placer sur le prolongement de l'axe optique de la lunette. Si l'on retranche de ces diverses divisions celle à laquelle correspond l'axe optique dans l'état de repos de l'aimant, la dixième dans l'hypothèse que nous avons faite, les différences seront évidemment les valeurs des amplitudes successives de l'aimant.

La division à laquelle correspond le trait central du micromètre quand l'aimant est à l'état de repos se détermine d'ailleurs exactement en notant, lorsque l'amplitude des oscillations est assez petite, les divisions consécutives qui après chaque oscillation viennent se placer sous le trait central.

Soient n_p, n_{p+1}, n_{p+2} trois divisions consécutives ainsi obtenues : le trait central doit répondre à la division

$$\frac{\frac{n_p + n_{p+2}}{2} + n_{p+1}}{2} = \frac{N}{4}$$

en posant

$$N = n_p + n_{p+2} + 2\,(n_{p+1}).$$

En notant huit ou dix divisions consécutives, on peut grouper les observations de manière à avoir six ou huit valeurs de N, généralement très-peu différentes les unes des autres, dont on prend la moyenne.

Le rayon de l'arc d'ivoire que j'emploie le plus ordinairement est de 100 millimètres, et les cent divisions de l'arc occupant un espace d'environ 25 millimètres, l'intervalle entre deux divisions consécutives est de 8'. On peut apprécier un dixième de cet intervalle, ce qui donne 1' pour le degré d'exactitude avec lequel les amplitudes sont observées. Mais il n'est pas nécessaire de transformer les divisions en minutes, les valeurs des amplitudes étant données immédiatement en fonction de ces divisions elles-mêmes.

Le faisceau de fils de soie qui porte l'aimant a une longueur de 60 centimètres environ et est enroulé sur un treuil dont la tête porte une aiguille qui parcourt les divisions d'un cadran circulaire. La plaque métallique est portée par une planche munie de trois vis en bois calantes et peut être rendue horizontale. L'aimant étant disposé parallèlement à la plaque à l'aide d'un curseur en laiton, on peut amener assez aisément les deux surfaces voisines à une distance déterminée, ce qui est très-important, parce que la force varie rapidement avec la distance. Pour que cette distance soit bien connue, je place dans chaque cas au-dessus de la plaque et au-dessous du pôle de l'aimant un cylindre en laiton dont le diamètre a été mesuré à l'aide du sphéromètre, et j'amène l'aimant en contact avec lui. Il est nécessaire de s'assurer dans chaque expérience que la distance est bien la même pour les deux pôles.

Il est essentiel de mettre l'aimant à l'abri de l'agitation de l'air en enveloppant tout le système d'une boîte en acajou ou en carton, sur laquelle reposent deux lames de verre écartées l'une de l'autre d'une quantité convenable dans la partie qui regarde la lunette.

Pour que la méthode que j'ai suivie soit parfaitement

comprise, je crois utile de donner les résultats numériques d'une expérience.

Avec un aimant cylindrique de 152 millimètres de longueur et $6^{mm},68$ de diamètre, oscillant au-dessus d'une plaque de cuivre rouge de 180 millimètres de diamètre et de $10^{mm},34$ d'épaisseur, à une distance de $14^{mm},87$ entre la surface supérieure de la plaque et l'arête inférieure de l'aimant, j'ai obtenu, pour les divisions qui ont coïncidé successivement avec le trait central du micromètre :

		$89^{d},6$
Après 2 oscillations	....	69,4
4 »	....	54,7
6 »	....	44,0
8 »	....	36,1
10 »	....	30,4
12 »	....	26,4

L'amplitude des oscillations décroissant de plus en plus, j'ai noté les divisions qui après chaque oscillation venaient se placer sous le trait central, et j'ai trouvé :

D'abord..........	$18^{o},3$	
Après 1 oscillation....................		12,3
2 »	17,5	
3 »		13,1
4 »	16,8	
5 »		13,5
6 »	16,8	
7 »		13,5

En ajoutant deux des nombres consécutifs de l'une des colonnes au double de la valeur du nombre intermédiaire de l'autre, on obtient, pour les valeurs de N :

60,4
60,2
60,2
60,4
60,5
60,6

Moyenne....... 60,4

Dont le quart est.... 15,1

division à partir de laquelle doivent se compter les amplitudes. Si l'on retranche 15,1 de chacun des nombres trouvés en premier lieu, on obtient pour les valeurs des amplitudes consécutives et pour celle de la force qui s'en déduit :

AMPLITUDES.	LOGARITHMES.	DIFFÉRENCES des logarithmes.	VALEURS de — log β.
74,5	1,87216		
54,3	1,73480	0,13736	0,06868
39,6	1,59770	0,27446	0,06861
28,9	1,46090	0,41126	0,06854
21,0	1,32222	0,54994	0,06874
15,3	1,18469	0,68747	0,06875
11,3	1,05308	0,81908	0,06826
	Moyenne.........................		0,06859

Les valeurs de — log β contenues dans la quatrième colonne de ce tableau ont été obtenues en divisant les nombres de la troisième par 2, 4, 6, 8, 10 et 12.

On pourrait retrancher du logarithme de chaque amplitude le logarithme de l'amplitude suivante : mais dans ce cas on doit diviser par 2, tandis que dans la méthode que j'ai suivie, le diviseur devient de plus en plus fort et l'erreur de plus en plus petite. L'incertitude est d'autant plus grande que l'amplitude est moindre ; l'erreur provenant de la lecture peut être évaluée en effet à un dixième de division, quelle que soit sa valeur absolue, mais la variation dans le logarithme est d'autant plus considérable que le nombre est plus petit.

La moyenne des valeurs de — log β est 0,06859. Il faut en retrancher la valeur de — log β' correspondante au cas où la plaque métallique est enlevée. Cette valeur était de 0,00272 ; la différence 0,06587 doit être multipliée par la valeur correspondante de γ. Il faudrait à la rigueur substituer à log β sa valeur dans la formule (2) qui donne la valeur de γ : mais il est aisé de voir que cette dernière quantité varie très-peu quand log β n'éprouve lui-même que de petites variations. J'ai donc formé la Table suivante qui donne les valeurs de γ correspondantes à diverses valeurs de log β et permet de calculer aisément celles qui répondent aux valeurs intermédiaires. Les calculs sont plus commodes en se servant des valeurs de $1-\gamma$ que j'ai inscrites également dans ce tableau.

VALEURS de $\log\beta$.	VALEURS CORRESPONDANTES de $\gamma = \frac{\pi \log e}{\sqrt{\log^2 \beta + \pi^2 \log^2 e}}$.	VALEURS de $1-\gamma$.	DIFFÉRENCES
0,70000	0,8897	0,1103	
0,67500	0,8963	0,1037	0,0066
0,65000	0,9028	0,0972	0,0065
0,62500	0,9092	0,0908	0,0064
0,60000	0,9154	0,0846	0,0062
0,57500	0,9215	0,0785	0,0061
0,55000	0,9275	0,0725	0,0060
0,52500	0,9333	0,0667	0,0058
0,50000	0,9389	0,0611	0,0056
0,47500	0,9444	0,0556	0,0055
0,45000	0,9497	0,0503	0,0053
0,42500	0,9548	0,0452	0,0051
0,40000	0,9596	0,0404	0,0048
0,35000	0,9687	0,0313	0,0091
0,30000	0,9767	0,0233	0,0080
0,25000	0,9836	0,0164	0,0069
0,20000	0,9898	0,0102	0,0062
0,15000	0,9941	0,0059	0,0043
0,10000	0,9973	0,0027	0,0032

Quand $\log \beta$ est inférieur à 0,10000, il est inutile, à cause de l'incertitude des expériences, de multiplier par γ.

L'expérience dont j'ai donné plus haut les résultats numériques fournit six valeurs de $\log \beta$: mais on comprend qu'il n'en est pas toujours ainsi. Quand la force émanée de la plaque est considérable, les amplitudes décroissent très rapidement, et chaque série d'expériences ne donne quelquefois qu'une valeur. Il faut, bien entendu, les multiplier pour obtenir une moyenne. De plus, il est bon de faire en sorte que le premier arc observé donne la plus grande amplitude possible, et que le dernier ne donne pas cependant un nombre trop faible : on y parvient en déplaçant convenablement le support de la lunette et l'arrêt qui retient l'aimant.

Dans les expériences dont j'indiquerai plus loin les résultats, les valeurs extrêmes ne diffèrent pas de la valeur moyenne de plus de $\frac{1}{70}$ de celle-ci, et dans le plus grand nombre des cas la discordance est inférieure.

On peut déterminer aussi la valeur de β à l'aide d'un cercle divisé concentrique à la plaque, en écartant l'aimant de 20 à 30 degrés de sa position d'équilibre et comptant le nombre des oscillations correspondantes à la perte dans l'amplitude d'un certain nombre de degrés. On opère ainsi sur un nombre assez grand d'oscillations et on n'a pas besoin d'arc d'ivoire; mais il faut déterminer la dernière amplitude avec exactitude et veiller à ce que l'aiguille aimantée ne reçoive aucun mouvement quand on enlève l'arrêt. On ne doit pas dépasser l'amplitude initiale de 30 degrés, parce qu'au delà la valeur de β diminue et celle de $\log \beta$ augmente d'une quantité sensible. Cette méthode ne peut d'ailleurs convenir aux cas assez nombreux où l'on est obligé d'expérimenter sur des arcs peu étendus; aussi ne l'ai-je employée que dans des cas exceptionnels.

Pour avoir la valeur de la force émanée de la plaque

estimée en fonction de la force terrestre, il faudrait multiplier la quantité $\gamma \log \beta$ par $\frac{2T}{\pi^2 \log e}$ [formule (1)] : mais il est évident que la connaissance des valeurs de $\gamma \log \beta$ suffira dans la plupart des cas pour déterminer la loi des phénomènes.

Si, comme cela résulte des formules de la Mécanique, la valeur de la force F′ est donnée par l'expression (1)

$$\frac{F'}{F} = -\frac{2T}{\pi^2 \log e} \gamma \log \beta,$$

on doit pouvoir calculer la déviation que l'aimant éprouve de la part de la plaque lorsque celle-ci est animée d'une vitesse égale et de sens contraire. Il est aisé de la déterminer.

L'expression (1) donne la valeur du rapport des deux forces quand la vitesse angulaire est égale à l'unité, c'est-à-dire quand un point de l'aimant ou de la plaque décrit dans l'unité de temps un arc égal au rayon de la circonférence engendrée. Ainsi, en prenant le rayon de la plaque pour unité, le rapport des deux forces est $\frac{F'}{F} = \varepsilon$ quand l'arc décrit dans l'unité de temps est lui-même égal à l'unité. Si cet arc est égal à 2π, c'est-à-dire si la plaque fait un tour par seconde, en prenant la seconde pour unité de temps, le rapport des deux forces deviendra $2\pi\varepsilon$, puisque, par hypothèse, la force F′ croît proportionnellement à la vitesse : il deviendra $2n\pi\varepsilon$ si la plaque fait n tours par seconde.

D'un autre côté, l'angle θ_n dont l'aimant doit s'écarter de sa position d'équilibre quand le rapport des deux forces est $2n\pi\varepsilon$, est donné par la relation

$$\sin \theta_n = 2n\pi\varepsilon.$$

Remplaçant ε par sa valeur, il vient

$$(3) \qquad \sin \theta_n = -\frac{4nT}{\pi \log e} \gamma \log \beta.$$

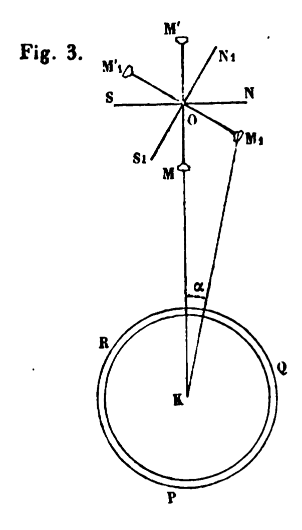
Ainsi, après avoir fait osciller un aimant au-dessus d'une plaque et avoir obtenu la valeur correspondante de $\gamma \log \beta$, si l'on imprime à la plaque un mouvement de rotation tel, que les vitesses de ses différents points soient normales à la direction de l'aimant, l'angle d'écart sera donné par la formule (3).

Il est inutile d'insister sur l'importance de cette vérification sans laquelle on ne pourrait légitimement considérer la force comme proportionnelle à $\gamma \log \beta$.

Je me suis servi pour cette vérification d'un appareil d'horlogerie qui permet de communiquer à une plaque métallique horizontale un mouvement de rotation dont la vitesse peut varier dans certaines limites.

La déviation imprimée à l'aimant par la plaque se mesurait de la manière suivante.

Concevons la lunette-microscope dont nous avons parlé montée sur un support mobile autour d'un axe vertical projeté en K, *fig.* 3, et muni d'un cercle horizontal divisé



PQR, dont le centre coïncide avec l'axe. Dirigeons-la sur le

fil de suspension de l'aimant projeté en O, puis, sans sortir du même plan vertical, sur l'arc d'ivoire MOM' que porte l'aimant NS et qui est disposé de manière que dans l'état de repos l'une des divisions situées vers l'une des extrémités de l'arc coïncide avec le trait central du micromètre. Notons la division du cercle horizontal à laquelle correspond dans cette position le vernier adapté à l'appareil. Supposons que l'aimant soit ensuite écarté de sa position d'équilibre en prenant la direction N_1OS_1, l'arc d'ivoire venant en $M_1OM'_1$, il est visible qu'en mesurant l'angle $\alpha = OKM_1$ décrit par la lunette pour venir coïncider de nouveau avec la même division de l'arc d'ivoire, on pourra connaître l'angle KOM_1 décrit par l'aimant pour passer de la première position à la seconde. Il faut, il est vrai, pour faire le calcul, connaître le rapport $\frac{OK}{OM_1}$: ce rapport s'obtient aisément en écartant l'aimant jusqu'à ce que l'angle OKM_1 devienne maximum, cas où le trait central du micromètre est tangent à l'arc d'ivoire, l'angle en M_1 est alors droit, et si l'on appelle α' l'angle décrit par la lunette, on aura

$$\log \frac{OK}{OM_1} = 10 - \log \sin \alpha'.$$

L'appareil dont je me suis servi est la partie principale de la boussole de déclinaison de Gambey, qui permet d'évaluer les $\frac{1}{10}$ de seconde, et donne une précision suffisante pour les expériences.

Cela posé, si l'on imprime un mouvement de rotation à la plaque métallique, l'aimant est entraîné dans le sens du mouvement de la plaque, et si la déviation qu'il tend à prendre est inférieure à 90 degrés, il oscille autour d'une position moyenne dans laquelle il s'arrête, pourvu que le mouvement soit uniforme et persiste assez longtemps. Si l'on dirige alors la lunette sur le zéro de l'arc d'ivoire, on pourra calculer, comme je viens de l'indiquer, l'angle dont l'aimant s'est écarté de sa position d'équilibre.

Pour éviter une trop grande perte de temps, on maintient à l'aide d'un arrêt l'aimant dans une position un peu inférieure à celle qu'il tend à prendre, et en enlevant l'arrêt lorsque le mouvement a lieu, l'aimant n'exécute que de petites oscillations.

Pour déterminer plus exactement la déviation de l'aimant, j'ai employé de préférence dans la plupart des cas la méthode suivante.

Si la déviation est assez petite pour que l'arc d'ivoire ne sorte pas en entier du champ de la lunette, ce qui arrivait dans mes expériences quand l'angle d'écart était inférieur à 8 degrés, on note les divisions de l'arc d'ivoire qui viennent se placer à la fin de chaque oscillation sous le trait central du micromètre et on en déduit, comme je l'ai indiqué plus haut, la direction du rayon qui coïnciderait avec le trait central si l'arc était immobile. L'angle de ce rayon avec celui qui correspond au même trait central dans l'état de repos donne immédiatement la mesure de la déviation.

Pour les déviations supérieures on superpose à l'aimant un second arc d'ivoire écarté du premier d'un angle tel, que dans le mouvement de la plaque ce second arc vienne se placer dans le champ de la lunette : on détermine comme précédemment le rayon qui correspond à la ligne des centres et on mesure après l'expérience, si on ne l'a fait avant, l'angle des rayons qui aboutissent aux extrémités de chaque arc. Cette mesure s'obtient au moyen de l'appareil. Il est visible qu'on a ainsi toutes les données nécessaires pour calculer la déviation observée (1).

La déviation observée doit être corrigée de la torsion du

---

(1) La déviation imprimée à l'aimant pourrait visiblement s'obtenir plus rapidement à l'aide d'un cercle divisé concentrique à la plaque. Si je n'ai pas fait adapter un tel cercle à mon appareil, c'est parce que j'avais à ma disposition l'instrument de Gambey qui me permettait de calculer les déviations avec une précision aussi grande que celle que m'aurait donnée l'emploi du procédé direct.

fil si on veut la comparer à celle que donne le calcul. Pour déterminer la correction exigée par cette circonstance, j'ai tordu le fil à la partie supérieure de 180 degrés; l'arc d'ivoire a été dévié dans le sens de la torsion de 5°,1 ou de 42',8, chaque division représentant 8',4. On en conclut que la torsion correspondante à 1 degré de déviation est de 0',24, et pour θ° de $0',24 \times \theta$. Ainsi, en ajoutant cette quantité à la déviation observée, on aura la déviation telle qu'on l'obtiendrait s'il n'y avait pas de torsion. Cette correction, qui est très-petite, puisqu'elle s'élève à 20' seulement pour une déviation de 80 degrés, a été apportée à toutes les expériences.

Il est évident qu'on peut, à l'aide du même appareil, obtenir la valeur de $\log \beta$. D'ailleurs, il est aisé de s'assurer que l'appareil de déclinaison à la distance où il est placé n'exerce pas d'influence sur le phénomène, car la valeur de $\log \beta$ est exactement la même pour la même distance entre l'aimant et la plaque, que la lunette soit supportée par cet appareil ou par un support en bois.

Dans les expériences citées plus loin, j'ai déterminé presque toujours directement la valeur de $\log \beta$; quelquefois, cependant, je me suis servi des valeurs fournies par des expériences antérieures. Dans tous les cas, il est essentiel de s'assurer que la distance de l'aimant à la plaque ne varie pas dans le cours des expériences.

L'appareil d'horlogerie qui communiquait à la plaque le mouvement de rotation n'exerçait pas d'action sensible sur l'aimant pendant le mouvement, car l'aimant ne déviait pas sensiblement de sa position d'équilibre lorsque l'appareil tournait à vide, c'est-à-dire sans plaque métallique. La plus grande déviation que j'ai obtenue était de 3' lorsque l'aimant était à 4 millimètres environ de la plaque de bois sur laquelle on posait la plaque de métal. J'ai négligé cette correction.

La valeur de n ou du nombre de tours effectués par la

plaque dans une seconde s'obtenait dans chaque expérience pendant qu'on notait dans la lunette les limites de l'oscillation. Un aide muni d'un compteur à arrêt de Bréguet comptait le nombre de tours qu'effectuait la plaque dans le même temps et mesurait leur durée.

Nous avons vu que la déviation calculée est donnée par la formule

$$\sin \theta_n = -\frac{4}{\pi \log e} n \mathrm{T} \gamma \log \beta = -2{,}932\, n \mathrm{T} \gamma \log \beta.$$

T représente la durée des oscillations très-petites du barreau aimanté. Mais il importe de remarquer que l'on doit introduire dans le calcul la durée observée avec l'aimant non chargé de l'arc d'ivoire, laquelle est inférieure à celle que l'on obtient avec l'aimant chargé.

Observons encore que la valeur de $\log \beta$ est influencée par l'accroissement que le poids de l'arc d'ivoire apporte dans la durée des oscillations. Il n'en résulte aucun inconvénient dans les expériences où l'on veut comparer les résultats obtenus avec un même aimant, mais la présence de l'arc d'ivoire ne devant pas évidemment apporter de changement à la déviation imprimée à l'aimant par le mouvement de la plaque, il est nécessaire d'introduire dans la formule (3) la valeur de $\log \beta$ qui se rapporte à l'aimant non chargé. Pour l'aimant que j'emploie le plus ordinairement, la durée T des oscillations est augmentée par la présence de l'arc d'ivoire de $\frac{1}{50}$ environ, dans le rapport à fort peu près de l'augmentation de la masse. J'ai supposé que la valeur de $\log \beta$ était diminuée par la présence de l'arc d'ivoire de la même quantité. Cette hypothèse est la plus simple qu'on puisse adopter et celle qui s'accorde le mieux avec les expériences que j'ai faites. J'ai du moins observé qu'en chargeant l'arc d'ivoire de poids très-faibles la diminution de la valeur de la force était à peu près proportionnelle à l'accroissement de la durée des oscillations.

Ces expériences sont très-délicates, parce qu'en mettant des poids sur l'arc d'ivoire, le fil s'allonge un peu, et la diminution qui a lieu dans la distance compense, et même quelquefois compense au delà l'affaiblissement que la valeur de la force doit éprouver. Il faut encore s'assurer avec soin que les expériences se font à la même distance.

J'ai réuni dans le tableau suivant les résultats d'un certain nombre des expériences que j'ai faites pour vérifier la formule (3). Sur soixante expériences environ, la plus grande discordance entre le calcul et l'observation a été de 3°16′ sur une déviation de 76 degrés, et ce qui prouve bien que ces discordances tiennent plutôt à la non-uniformité du mouvement de rotation qu'à la nature même du phénomène, c'est que le sens et la valeur absolue des différences sont à peu près les mêmes pour les petites et pour les grandes déviations.

NUMÉROS des expériences.	VALEURS de $-\log \beta$.	VALEURS de $-\gamma \log \beta$.	VALEURS de n.	DÉVIATIONS calculées.	DÉVIATIONS observées corrigées de la torsion du fil.	DIFFÉRENC.	REMARQUES.
1	0,00872	0,00872	0,171	1°34′	1°37′	+ 3′	Aimant de 180 millimètres de long, de 7mm,74 de diamètre, pesant 66 gr. 525 et pour lequel T = 6″,16. Les pôles sont à 14 millimètres des extrémités. Plaque de cuivre rouge de 10mm,34 d'épaisseur et de 180 millimètres de diamètre.
2	"	"	0,432	3.59	4. 6	+ 7	
3	"	"	0,800	7.23	7.23	0	
4	"	"	1,757	16.24	16.30	+ 6	
5	0,02014	0,02014	2,049	49.29	49.56	+27	
6	0,03844	0,03844	0,155	6.20	6.12	− 8	
7	0,03557	0,03557	0,285	10.45	10.38	− 7	
8	0,03495	0,03495	0,775	29.56	29.57	+ 1	
9	0,06602	0,06602	0,186	13. 5	13. 5	0	
10	"	"	0,454	33.31	32.25	− 6	
11	0,06502	0,06502	0,746	63.20	63.22	+ 2	
12	0,11778	0,11732	0,245	31.58	32.28	+30	
13	0,12036	0,11991	0,433	73. 3	73.34	+31	
14	0,17767	0,17626	0,224	46.11	45.58	−13	
15	0,19820	0,19618	0,263	72. 0	72.26	+26	
16	0,24900	0,24495	0,157	45.13	45.34	+21	

NUMÉROS des expériences.	VALEURS de — log β.	VALEURS de — γ log β.	VALEURS de n.	DÉVIATIONS calculées.	DÉVIATIONS observées corrigées de la torsion du fil.	DIFFÉRENC.	REMARQUES.
17	0,01174	0,01174	2,047	26°.17′	24°.33′	—1°.44′	Même aimant. Plaque de cuivre rouge de 4mm,48 d'épaisseur et de 180 millimètres de diamètre.
18	0,02145	0,02145	2,068	51.49	57. 2	+2.13	
19	0,01236	0,01236	0,402	5.15	5.25	+0.10	Même aimant. Plaque de cuivre rouge de 1mm,19 d'épaisseur et de 180 millimètres de diamètre.
20	"	"	0,836	10.58	10.44	—0.14	
21	0,06023	0,06023	0,417	27.34	27.44	+0.10	
22	0,05552	0,05552	0,678	45.55	45.23	—0.32	
23	0,04568	0,04568	0,637	53.14	53. 4	—0.10	Aimant à section rectangulaire, de 99 millimètres de long, 17 millim. de large, 11mm,88 d'épaisseur pesant 157 gr 640 pour lequel T = 9″,18. Plaque de cuivre rouge de 10mm34 d'épaisseur.
24	0,06930	0,06930	0,175	19. 3	18.21	—0.42	
25	"	"	0,352	41. 1	42.26	+1.25	
26	0,14600	0,14515	0,090	5.30	5.14	—0.16	Aiguille aimantée en forme de losange de 180 millimètres de longueur, pesant avec son crochet 4 grammes 092 et pour laquelle T = 2″,50. Plaque de cuivre rouge de 10mm,34 d'épaisseur.
27	"	"	0,198	12.10	11.30	—0.40	
28	"	"	0,288	17.51	16.50	—1. 1	
29	0,21026	0,20787	0,125	10.59	11.16	+0.17	
30	"	"	0,394	36.54	39. 8	+2.14	
31	"	"	0,415	39.13	36.32	—2.41	

Les six dernières expériences du tableau ont été faites avec une aiguille de boussole très-légère. Pour déterminer la valeur de log β, je ne me suis pas servi de l'arc d'ivoire; mais, après avoir écarté l'aiguille de sa position d'équilibre de 30 degrés environ, je comptais le nombre d'oscillations après lequel l'amplitude était réduite à 1 ou 2 degrés. Les angles ont été mesurés à l'aide de l'appareil de la boussole de déclinaison : mais, quoique le micromètre de la lunette me permît d'évaluer les amplitudes à 3′ ou 4′ près, les expériences présentent plus d'incertitude que celles qui les précèdent.

Les différences entre le calcul et l'observation sont assez petites pour qu'on puisse conclure de ces expériences, d'une part que le sinus de l'angle de déviation croît proportionnellement à la vitesse, pour la même distance entre l'aimant et la plaque, du moins pour les vitesses inférieures à deux tours par seconde; d'autre part que, pour une même vitesse, le sinus varie proportionnellement à γ log β.

Il résulte des expériences de Harris que les sinus des angles de déviation du barreau aimanté sont proportionnels à la vitesse de rotation du disque, lors même que celle-ci est de douze tours par seconde; la force paraît donc être, jusqu'à cette limite, exactement proportionnelle à la vitesse.

En résumé, on peut déterminer la valeur de la composante horizontale de la force émanée de la plaque par deux méthodes distinctes. La première, qu'on peut appeler *méthode des oscillations*, consiste à observer le décroissement d'amplitude des oscillations consécutives. Dans la seconde, à laquelle on peut donner le nom de *méthode de rotation*, on mesure la déviation que l'aimant éprouve de la part de la plaque. Le rapport de la force cherchée à la force terrestre se calcule dans le premier cas à l'aide de la formule (1), et dans le second à l'aide de la formule

$$\frac{F'}{F} = \frac{\sin \theta_{\prime\prime}}{2 n \pi}$$

qui résulte de la combinaison des formules (1) et (3).

Chacune de ces méthodes a ses avantages et ses inconvénients ; la seconde, par exemple, paraît convenir mieux que la première pour déterminer l'action des divers métaux avec précision. Mais il est indispensable que la plaque soit circulaire et que son centre coïncide avec celui de l'aimant. Il faut de plus que la surface de la plaque reste bien horizontale dans le mouvement, et que celui-ci soit bien uniforme, au moins pendant quelques tours.

Mais il est évident que la première méthode seule peut permettre de résoudre un certain nombre de questions extrêmement importantes dans l'étude de ces phénomènes, celles, par exemple, qui se rapportent aux solutions de continuité qu'on peut établir dans la plaque métallique et beaucoup d'autres qui se présenteront d'elles-mêmes dans la suite de ce travail. D'un autre côté, le facteur par lequel on doit multiplier $\gamma \log \beta$ est en général plus grand que l'unité, ce qui néanmoins n'a pas autant d'importance quand on se propose seulement de rechercher les lois des phénomènes et non de déterminer la valeur absolue de la force. Mais un inconvénient très-grave, c'est l'influence que les courants d'air et les mouvements du sol exercent sur l'amplitude des oscillations, influence dont on a quelquefois beaucoup de peine à se garantir. Quant à la distance, il est évident qu'elle peut être appréciée avec beaucoup plus d'exactitude.

Cette méthode étant d'un usage plus commode que la première et conduisant à des résultats aussi exacts, je l'ai employée presque exclusivement dans mes recherches.

Il est aisé de s'assurer que ce sont les pôles de l'aimant qui exercent sur la plaque ou qui éprouvent de la part de celle-ci le maximum d'action. Si l'on fait osciller, par exemple, un aimant de 180 millimètres de longueur, dont les pôles sont à 15 millimètres environ des extrémités au-dessus d'une plaque circulaire de cuivre de 100 millimètres

de diamètre seulement, on trouve que la force développée est très-faible, presque nulle, quand le centre de la plaque est au-dessous du milieu de l'aimant : l'action augmente très-rapidement si l'on déplace la plaque parallèlement à l'aimant, et atteint son maximum quand le centre est sous le pôle magnétique. Si l'on met deux plaques semblables, la première sous le pôle nord, la seconde sous le pôle sud, l'action totale est à fort peu près le double de celle qu'exerce une plaque seule, de sorte que pour obtenir avec un barreau et une plaque d'une épaisseur donnée le maximum d'action, il faut que le diamètre de la plaque surpasse la longueur du barreau aimanté. J'ai cherché à remplir autant que possible cette condition en employant des plaques d'un diamètre au moins égal à la longueur totale du barreau.

§ II. — *Influence de l'intensité de l'aimant.*

Pour reconnaître comment varie la force développée avec l'intensité de l'aimant, j'ai fait osciller au-dessus d'une même plaque et à la même distance un aimant dont j'augmentais graduellement l'intensité. Le barreau, formé d'une tige d'acier fortement trempé, était aimanté par un courant d'intensité convenable, circulant dans une hélice dans l'intérieur de laquelle le barreau était placé. Le tableau suivant renferme les durées d'oscillation et les valeurs correspondantes de $\gamma \log \beta$.

DURÉES d'oscillation de l'aimant ou valeurs de T.	VALEURS DE $\gamma \log \beta$ obtenues aux distances suivantes mesurées entre la surface supérieure de la plaque et l'arête inférieure de l'aimant.				OBSERVATIONS.
	$2^{mm},38$	$3^{mm},91$	$7^{mm},79$	$14^{mm},87$	
9″,74	0,04932	0,03514	0,01786	0,00666	Longueur du barreau, 154 millimètres.
6,11	0,18679	0,13009	0,06658	0,02591	Diamètre, $6^{mm},3$.
5,78	0,24287	0,17359	0,08598	0,03224	Plaque de cuivre rouge de 180 millimètres de diamètre et $10^{mm},34$ d'épaisseur.
5,28	0,31074	0,22494	0,11486	0,04322	
5,11	0,35806	0,24982	0,12893	0,04645	
4,86	0,40859	0,30400	0,14788	0,05321	
4,69	0,48111	0,35242	0,16791	0,06160	
4,57	0,52423	0,37024	0,18490	0,06557	

L'intensité magnétique croît en raison inverse du carré de la durée T des oscillations du barreau aimanté, et l'action de la plaque est proportionnelle à $T\gamma \log \beta$. Si l'on prend pour unité les nombres correspondants à la première ligne du tableau précédent, on obtient pour les valeurs relatives des intensités magnétiques et des forces correspondantes développées dans la plaque les valeurs suivantes :

VALEURS de T.	INTENSITÉ magnétique.	VALEURS RELATIVES DE $T\gamma \log \beta$ aux distances				MOYENNES des nombres des quatre dernières colonnes.
		$2^{mm},38$	$3^{mm},91$	$7^{mm},79$	$14^{mm},87$	
9'',74	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
6,11	2,541	2,376	2,322	2,338	2,440	2,369
5,78	2,840	2,922	2,931	2,857	2,873	2,896
5,28	3,403	3,415	3,470	3,486	3,518	3,472
5,11	3,633	3,809	3,730	3,787	3,659	3,746
4,86	4,016	4,134	4,317	4,132	3,987	4,142
4,69	4,313	4,697	4,829	4,527	4,454	4,627
4,57	4,542	4,987	4,944	4,858	4,620	4,852

La force développée dans la plaque croît avec l'intensité magnétique, un peu plus rapidement en général que celle-ci. On ne devrait pas trouver une différence de plus de $\frac{1}{30}$ entre les nombres de la seconde colonne et ceux qui leur correspondent dans les quatre suivantes : elle est notablement plus considérable pour quelques-uns. Mais il faut remarquer qu'indépendamment de l'incertitude qui affecte les valeurs de $\log \beta$, une très-petite variation dans la distance amène dans la force une variation en général assez considérable et d'autant plus grande que la distance est moindre. Ainsi on peut remarquer que les discordances sont plus grandes pour les deux dernières colonnes du tableau précédent aux distances de $2^{mm},38$ et $3^{mm},91$, et que

la loi se vérifie à fort peu près exactement à la distance de $14^{mm},87$, malgré la petitesse des valeurs de $\log\beta$.

Il résulte aussi de ces expériences la conséquence importante que la loi suivant laquelle la force croît à mesure que l'intensité augmente est indépendante de la distance à laquelle l'action s'exerce : les valeurs de la force sont en effet les mêmes à fort peu près, l'intensité de l'aimant restant constante, pour les quatre distances auxquelles les observations ont été faites.

On peut disposer autrement les calculs propres à vérifier que la force développée dans la plaque par l'action de l'aimant croît proportionnellement à l'intensité de celui-ci.

La formule (1) donne

$$\frac{F'}{F} = KT\gamma \log\beta, \tag{4}$$

en posant

$$K = -\frac{2}{\pi^2 \log e}.$$

Si l'on appelle

I l'intensité de la force développée dans la plaque, φ et ψ les intensités magnétiques de l'aimant et de la terre, on peut poser

$$F' = I\varphi, \qquad F = \psi\varphi.$$

Substituant ces valeurs dans la formule (4) on en déduit

$$I = \psi KT\gamma \log\beta;$$

d'un autre côté on peut écrire, A étant une constante,

$$\varphi = \frac{A}{T^2},$$

et, par suite,

$$\frac{I}{\varphi} = \frac{\psi K}{A} T^3 \gamma \log\beta.$$

Si la force I varie proportionnellement à φ, $T^3\gamma\log\beta$ doit être une quantité constante.

Le tableau suivant fait connaître les valeurs de $T^2 \gamma \log \beta$ correspondantes aux expériences déjà citées.

VALEURS de T.	VALEURS DE $T^2 \gamma \log \beta$ aux distances			
	$2^{mm},38$	$3^{mm},91$	$7^{mm},79$	$14^{mm},87$
9″,74	45,57	32,47	16,50	6,15
6,11	42,61	29,67	15,19	5,91
5,78	46,90	33,52	16,60	6,23
5,28	45,74	33,11	16,91	6,36
5,11	47,77	33,33	17,20	6,20
4,86	46,90	34,90	16,98	6,11
4,69	50,03	36,36	17,32	6,35
4,57	49,63	35,34	17,65	6,26
Moyennes..	47,51	34,15	17,02	6,24

Nota. On n'a pas tenu compte dans le calcul des moyennes des valeurs correspondantes à $T = 6'',11$ qui sont toutes, sans exception, inférieures aux autres, probablement à cause d'une erreur sur T.

Si l'on fait abstraction des valeurs de $T^2 \gamma \log \beta$ qui répondent à $T = 6'',11$, lesquelles sont pour toutes les distances notablement inférieures aux autres, on voit que cette quantité varie dans des limites assez étroites.

J'ai fait une nouvelle série d'expériences avec un aimant un peu moins long, pris dans la même tige, et dont j'ai eu soin de faire varier l'intensité magnétique par degrés plus rapprochés. Seulement les expériences ont été faites à la distance constante de $2^{mm},38$, la série déjà faite indiquant que la loi suivant laquelle la force varie avec l'intensité est indépendante de la distance.

NUMÉROS des expériences.	VALEURS de T.	INTENSITÉS magnétiques.	VALEURS de $\gamma \log \beta$.	VALEURS relatives de $T \gamma \log \beta$.	VALEURS de $T^2 \gamma \log \beta$	OBSERVATIONS.
1	15″,63	1,000	0,01634	1,000	62,39	
2	14,11	1,227	0,02155	1,190	60,54	
3	13,63	1,315	0,02417	1,290	61,20	
4	10,29	2,307	0,05626	2,267	61,30	
5	8,70	3,228	0,09187	3,129	60,50	
6	6,60	5,608	0,21170	5,471	60,86	
7	5,80	7,262	0,31433	7,138	61,33	
8	6,83	5,237	0,18854	5,042	60,07	L'aimant, après l'expérience n° 7, a été soumis à l'action d'un courant contraire, qui, sans intervertir les pôles, a réduit l'intensité magnétique aux 0,72 environ de sa valeur primitive.
9	7,95	3,865	0,12636	3,933	63,49	Aimant de l'expérience n° 8 aimanté en sens contraire avec un fort aimant en fer à cheval.
10	7,35	4,522	0,15664	4,508	62,20	Aimant de même longueur que le précédent tiré de la même tige d'acier, aimanté dans l'hélice.
11	5,81	7,163	0,31858	7,285	63,45	Aimant de même longueur que les deux précédents, tiré de la même tige d'acier et aimanté dans l'hélice.

Si l'on examine les sept premières expériences qui se rapportent au même barreau aimanté, on voit que la loi se vérifie avec une approximation suffisante. La plus forte différence entre le nombre des colonnes III et V compris dans une même ligne horizontale est $\frac{1}{33}$ et ne dépasse pas les incertitudes des expériences.

Il résulte des expériences 8 et 9 que les pôles paraissent conserver la même position dans l'intérieur de l'aimant quand celui-ci est désaimanté soit par l'action d'un courant contraire, soit par celle d'un autre aimant. Les expériences 10 et 11 font voir que des barreaux aimantés pris dans la même tige d'air et trempés autant que possible de la même manière ont les pôles dans la même position : les valeurs qu'elles donnent concordent avec celles fournies par le premier aimant.

SUR LA SENSATION DE CHALEUR QUE PRODUIT LE GAZ ACIDE CARBONIQUE DANS SON CONTACT AVEC LA PEAU;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Dans une Notice fort intéressante sur les bains et les douches de gaz acide carbonique que, depuis plusieurs années, on administre aux malades dans divers établissements thermaux de l'Allemagne, M. le Dr Herpin (de Metz) rapporte que la première impression qu'on éprouve en pénétrant dans la couche de gaz, est une sensation de chaleur douce et agréable, analogue à celle que produirait un vêtement épais de laine fine ou d'ouate. A cette sensation succède un picotement, un fourmillement, et, plus tard, une sorte d'ardeur comparable à celle que détermine un sinapisme lorsqu'il commence à agir. A Marienbad, Carlsbad, Kissingen, etc., etc., on emploie le gaz carbonique, tantôt pur,

tantôt mélangé, en proportions plus ou moins fortes, avec de l'air ou avec du gaz sulfhydrique (1).

Je n'ai pas l'intention d'intervenir dans la question médicale; je me propose uniquement de raconter comment j'ai eu l'occasion de constater la singulière sensation de chaleur que le contact du gaz acide carbonique *froid* développe sur la peau, à une époque où elle n'avait pas encore été signalée, et dans des circonstances que je crois dignes de fixer l'attention de l'Académie, d'autant plus que dans les faits que j'ai à exposer les praticiens trouveront peut-être un utile avertissement (2).

On connaît dans le *Quindiu* (Nueva-Granada) un gisement de soufre présentant cette curieuse particularité d'être placé dans un schiste micacé. La Cordilière où est ouvert le passage du *Quindiu* sépare la vallée de la *Magdalena* de la vallée du *Cauca*, et c'est à la deuxième étape, à partir de la petite ville d'Ibagué, que l'on rencontre la soufrière, où je me trouvais pour la première fois le 30 décembre 1826.

L'*azufral* est situé dans une gorge profonde creusée dans un schiste fortement imprégné de graphite. Près d'un torrent est élevé un hangar où se trouvent tous les ustensiles nécessaires pour la fusion et la purification du soufre, que l'on exploite dans les nombreuses fissures de la roche, où il

(1) *Compte rendu* de la séance du 26 mars 1855.

(2) Voici cependant ce que l'on trouve dans Breislak, à l'occasion de la grotte du Chien :

« L'entrée dans la mofette s'annonce par une sensation de chaleur aux » pieds et à l'extrémité des jambes, qui n'a rien d'incommode. Le même » effet se fait sentir dans les grandes mofettes de Latera du duché de Castro. » Nombre d'observations faites dans la grotte du Chien m'ont assuré que » l'exhalaison y avait une chaleur propre diverse de celle de l'atmosphère, » et que j'ai trouvé répondre à environ 3 degrés Réaumur. J'ai répété plusieurs fois cette observation, en faisant usage de thermomètres différents, » sachant que M. Murray, lorsqu'il fit ses expériences dans la grotte du » Chien, avait trouvé que cet air n'exerçait aucune action sur le mercure du » thermomètre. » (Breislak, *Voyages dans la Campanie*, t. II, p. 54.)

est déposé à l'état pulvérulent. Ces fissures exhalent un gaz à odeur d'acide sulfhydrique. L'exploitation a lieu à ciel ouvert, quelquefois par galeries dont la longueur atteint rarement plus de 2 mètres, par la raison qu'une fois engagé dans les travaux, le mineur est obligé de retenir sa respiration. Dans les excavations faites à la surface du sol, on voyait des insectes, des serpents, des oiseaux, qui avaient été tués par les vapeurs méphitiques. Dans une ancienne fouille ouverte un peu au-dessus du torrent, ayant $1^m,6$ de longueur, $0^m,7$ de largeur et une profondeur de $1^m,7$, j'ai porté un tube gradué disposé pour recueillir du gaz et un thermomètre. En descendant et pendant le temps très-court que j'employai à établir les instruments, je ressentis une chaleur suffocante que j'évaluai à 40 degrés centigrades, et un picotement très-vif dans les yeux. Un botaniste, mort il y a quelques années victime de son dévouement à la science, M. Goudot, qui m'accompagnait dans cette expédition, était resté au bord de la crevasse; il remarqua que mon visage était devenu fortement coloré : lorsque je sortis, je transpirais abondamment. Nous attribuâmes le premier effet à la suspension de la respiration, et la transpiration nous parut résulter tout naturellement de la température du milieu dans lequel j'avais été plongé.

Après que les instruments eurent séjourné pendant une heure dans l'excavation, je redescendis pour les retirer. J'éprouvai précisément la même sensation pénible occasionnée par la chaleur, le même picotement dans les yeux; mais quelle ne fut pas ma surprise lorsque je reconnus que le thermomètre indiquait seulement $19^o,5$. Au même instant, sur un thermomètre exposé à l'air libre et à l'ombre, M. Goudot lisait $22^o,2$. Ainsi, l'atmosphère dans laquelle, d'après mes sensations, j'avais supporté une chaleur accablante, était, en réalité, moins chaude que l'atmosphère extérieure.

Une analyse, faite sur place, a donné pour la composition

du gaz que j'avais puisé dans l'excavation :

Acide carbonique	95
Air atmosphérique	5 (*)
Acide sulfhydrique	traces
	100

A peu de distance du lieu où cette première observation avait été faite, je remarquai une autre fouille dirigée sur une fissure d'où sortait du gaz acide carbonique. Dans l'espèce de tranchée pratiquée par les *azüfreros*, il y avait beaucoup de soufre déposé sur la roche, et sur des feuilles sèches, des débris de branches que le vent avait poussés en cet endroit. Lorsqu'on plongeait le bras dans cette cavité, on ressentait une chaleur qu'on estimait à 40 degrés. Cependant, au fond de la tranchée, la température ne dépassait pas 18°,2, tandis qu'à l'air libre et à l'ombre un thermomètre indiquait 23°,3.

A 30 ou 40 mètres plus haut, sur un point où la roche n'a plus le brillant du graphite, elle est en couches verticales, et ses feuillets sont contournés autour de nombreux nodules de quartz blanc. La crevasse où j'étais parvenu est ouverte dans le plan de la stratification du schiste; elle avait alors 1 mètre de hauteur, $0^m,65$ de largeur, et $2^m,6$ de profondeur. En pénétrant par cette étroite ouverture, j'eus la même sensation de chaleur, le même picotement dans les yeux, que j'avais éprouvés dans la première excavation; l'effet était même plus prononcé lorsque l'on tenait seulement la partie inférieure du corps dans la crevasse : on s'imaginait alors prendre un bain d'air chauffé à 45 ou 48 degrés. Mais je ne ressentis pas, et M. Goudot ne ressentit pas davantage cette sorte d'ardeur que M. Herpin compare à celle qui accompagne les désagréables commen-

(*) J'ai considéré comme de l'air le gaz qu'une dissolution de potasse caustique n'avait pas absorbé, parce qu'il entretenait la combustion.

cements d'un sinapisme. Peut-être le bain n'avait-il pas été suffisamment prolongé, peut-être aussi, et c'est là le plus probable, que la vie des forêts et des Cordilières, que les habitudes que l'on contracte en résidant au milieu d'un monde très-intéressant sans doute, mais chez lequel le vêtement le plus indispensable est considéré comme un objet de luxe, font perdre à la peau une partie de sa sensibilité.

Le 26 mai 1827, j'étais de nouveau à l'azufral. Dans deux des excavations que n'avaient pas bouleversées les travaux des mineurs, le thermomètre marqua 18°,3 et 19°,4, la température de l'air étant de 20 degrés. Pour arriver à la soufrière, j'avais été obligé de traverser, non sans peine, le torrent de l'étroite vallée; les eaux, très-hautes en ce moment, étaient à 14 degrés, température relativement froide si on la rapporte à celle de la vallée de la Magdalena (27 à 28 degrés), que je venais de parcourir. En sortant du torrent, je m'empressai de me réchauffer en prenant un bain froid de gaz acide carbonique; j'en éprouvai l'effet le plus agréable.

En janvier 1830, je retournai à l'azufral du Quindiu pour en faire une étude toute spéciale au point de vue géologique. Après une heureuse tentative qui néanmoins exigea huit jours de pénibles efforts, j'eus le bonheur d'atteindre les neiges éternelles du pic de Tolima, et de constater que le volcan qu'elles recouvrent est encore en pleine activité. En descendant vers la Quebrada de San-Juan, je pus suivre les trachytes depuis le sommet de la Cordilière jusqu'à leur contact avec les micaschistes de l'azufral que la masse trachytique a évidemment redressés en les brisant, lors de sa tuméfaction ou de son soulèvement. L'apparition des vapeurs sulfureuses et du gaz acide carbonique dans les roches schisteuses de l'azufral du Quindiu est donc due tout simplement à un phénomène volcanique dont l'action réside dans les trachytes du Tolima.

Près du volcan, j'ai observé une production très-abondante de soufre que les azufreros se sont empressés d'exploiter, circonstance heureuse en ce qu'elle a mis les ouvriers à l'abri des inconvénients graves qui résultent du travail dans une atmosphère de gaz acide carbonique. En effet, des azufreros du Quindiu m'ont assuré qu'ils finissent, pour la plupart, par éprouver un affaiblissement des organes de la vue, qui chez quelques-uns va jusqu'à la cécité. J'ai, en effet, rencontré plusieurs aveugles parmi les anciens mineurs de l'azufral du Quindiu.

RECHERCHES RELATIVES A LA PUISSANCE MAGNÉTIQUE DE L'OXYGÈNE;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences dans la séance du 16 avril 1855.

On sait que, dans un travail lu à l'Académie des Sciences le 21 mai 1849 et relatif à l'action des aimants sur tous les corps, j'ai annoncé que l'oxygène est un corps magnétique ou attirable aux aimants, et que l'air atmosphérique partage avec lui cette faculté en raison de la proportion d'oxygène qu'il contient.

Le procédé d'expérimentation employé pour mesurer l'action exercée par un aimant sur les gaz, par rapport à celle qui est produite sur un corps pris pour unité, consistait à placer successivement des petits barreaux de cire, de soufre, de verre, de charbon, etc., dans le vide et dans différents gaz, afin d'apprécier le pouvoir magnétique de ces gaz par la différence des effets observés dans ces deux circonstances. C'est la même méthode mise en usage pour comparer l'action exercée par un aimant sur différents li-

quides entre eux, c'est-à-dire pour comparer leur magnétisme spécifique. On peut voir dans les deux Mémoires publiés sur ce sujet (1) le détail des expériences et le degré de précision que l'on a pu atteindre en employant la torsion des fils d'argent pour la comparaison des différentes actions magnétiques, lorsque la substance était attirée par l'aimant ou bien lorsqu'elle en était repoussée.

En comparant l'action exercée par un électro-aimant très-énergique sur l'oxygène, l'air, l'eau et le fer, j'avais obtenu à cette époque les résultats suivants :

1°. La répulsion exercée à l'unité de distance par l'électro-aimant sur l'eau étant représentée par — 1, l'attraction exercée sur l'oxygène est en moyenne + 0,1830 à 76 centimètres de pression et à + 12 degrés de température.

C'est par ce motif que j'ai admis le nombre + 0,18 comme représentant à la température ordinaire l'attraction exercée sur l'oxygène, la répulsion sur l'eau étant — 1, c'est-à-dire comme exprimant son magnétisme spécifique par rapport à l'eau.

2°. Ce nombre est indépendant de la force des aimants, puisque la répulsion produite sur l'eau, et l'attraction exercée sur l'oxygène sont sensiblement proportionnelles au carré de l'intensité magnétique qui agit sur ces substances.

3°. L'action exercée sur l'oxygène est proportionnelle à la force élastique du gaz ou au nombre de particules renfermées dans un volume donné.

4°. L'action exercée sur l'air est égale aux $\frac{21}{100}$ de celle qui est produite sur l'oxygène dans les mêmes conditions de température et de pression.

5°. En comparant le magnétisme spécifique de l'oxy-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVIII, page 283, et t. XXXII, page 68.

gène à celui du fer, on a eu :

	Magnétisme spécifique à poids égal.
Fer...............	+ 1000000
Oxygène...........	+ 377
Air...............	+ 88

D'après ce nombre, 1 mètre cube d'oxygène pris à 76 centimètres de pression et supposé condensé de façon à avoir la même densité que le fer, agirait sur une aiguille aimantée comme une quantité de fer égale à 54 centigrammes, et 1 mètre cube d'air dans les mêmes circonstances agirait comme une petite masse de fer pesant 11 centigrammes.

6°. L'action exercée par l'électro-aimant sur les gaz autres que l'oxygène et l'air est assez faible ; c'est pour ce motif que l'on n'a pas donné les nombres qui représentent leur magnétisme spécifique ; ils se comportent en général comme repoussés par les aimants. Le gaz oléfiant, qui m'a présenté la plus forte répulsion parmi les gaz que j'ai essayés, a une action inférieure au $\frac{1}{20}$ de celle de l'oxygène, mais prise en sens contraire. Du reste, on peut voir dans les deux Mémoires cités plus haut les effets obtenus avec ces gaz.

Depuis la publication de ces recherches, M. Faraday (1) a donné par une autre méthode l'action comparative exercée sur l'oxygène et sur l'eau ; il a trouvé un nombre à peu près semblable à celui que j'avais donné ; on déduit en effet de ses expériences :

Eau................	— 1
Oxygène............	+ 0,1811
Air................	+ 0,0352

Le nombre trouvé pour l'air est un peu trop faible ; car les $\frac{21}{100}$ de 0,1811 donneraient 0,0380. Le nombre 0,0352 indiquerait donc que l'azote est assez sensiblement repoussé

(1) *Bibliothèque universelle de Genève* ; juin 1853, page 112.

par les aimants, et M. Faraday présente ce gaz comme magnétique; mais je pense qu'une petite quantité d'oxygène aura pu rester dans l'azote qui a servi aux expériences. Du reste, l'action exercée sur l'azote est probablement inférieure au 0,01 de celle exercée sur l'oxygène et ne peut être déterminée rigoureusement par les procédés qui ont été proposés jusqu'ici.

M. Matteucci (1) a indiqué également une méthode qui lui a permis d'arriver à un nombre peu différent de celui que j'avais donné pour l'oxygène. M. Plucker (2) a déterminé les actions exercées sur l'oxygène et sur le fer à l'aide d'un ballon en verre suspendu au fléau d'une balance et successivement rempli d'oxygène et de sesquioxyde de fer; il amenait ce ballon en contact avec les armatures d'un électro-aimant, et il cherchait quel était le poids nécessaire pour rompre l'adhérence entre le ballon et les armatures. Cette méthode a le désavantage de faire prédominer l'action exercée sur le verre et sur le gaz en contact; aussi les résultats auxquels elle conduit sont-ils différents de ceux qui ont été rapportés plus haut.

Si l'on réfléchit que la terre est entourée d'une masse d'air équivalente au poids d'une couche de mercure de 76 centimètres, il est aisé de comprendre, ainsi que je l'ai annoncé en 1849, qu'une pareille masse de gaz magnétique continuellement agitée et soumise à des variations incessantes de température et de pression, doit intervenir dans quelques-uns des phénomènes dépendants du magnétisme terrestre. En calculant en effet quelle est la puissance magnétique de cette masse fluide, on trouve, d'après les nombres indiqués plus haut, qu'elle équivaut à une immense lame de fer d'une épaisseur d'un peu plus de $\frac{1}{10}$ de millimètre et qui couvrirait la surface totale du globe. J'ai

(1) *Comptes rendus de l'Académie;* tome XXXVI, page 317.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*; tome XXXIV, p. 342.

pensé d'après cela qu'il y avait quelque intérêt à examiner de nouveau, par une autre méthode que par celle dont j'avais d'abord fait usage, l'action exercée par un aimant sur l'oxygène et sur l'air.

J'ai rapporté, comme dans les premières recherches, toutes les déterminations à l'eau distillée, car l'effet produit sur le fer doux ne dépend pas seulement de la masse du corps, mais encore de sa forme, au lieu qu'avec les substances moins influencées par l'action des aimants, que le fer, le nickel et le cobalt, l'action est sensiblement proportionnelle à la masse.

Une balance donnant le $\frac{1}{4}$ de milligramme a été disposée de façon que l'on pût placer au-dessous d'un des plateaux un électro-aimant destiné à agir sur différents corps que l'on pouvait y suspendre (1).

Des petits ballons en verre très-mince, mais cependant assez résistants pour maintenir le vide, pouvaient être suspendus sous un des plateaux de la balance; leur volume a varié de 140 à 250 centimètres cubes; ils avaient une tubulure en verre étroite et longue de 8 à 10 centimètres; à l'extrémité de la tubulure un petit robinet en cuivre permettait de faire le vide et de fermer le ballon. L'électro-aimant, dont le fer avait 7 centimètres de diamètre, reposait sur un support en bois, de façon que les faces polaires fussent horizontales et à la partie supérieure. Le point milieu entre les

(1) Dans ces recherches, on a fait usage de deux balances : la première pouvait peser 200 grammes et se manœuvrait facilement; la seconde pesait 1 kilogramme à $\frac{1}{4}$ de milligramme près. Mais avec cette dernière il était nécessaire d'avoir recours aux dispositions suivantes : afin de ramener toujours l'aiguille à la même position d'équilibre, on a mis en dehors de la cage de la balance une petite lunette destinée à viser sur l'extrémité de l'aiguille indicatrice; en outre de cela, les oscillations ne s'amortissant pas assez vite, on a placé à une certaine hauteur, en rapport avec la partie supérieure des bassins, deux petites sphères en plomb soutenues par des fils d'argent très-fins, lesquelles sphères plongeaient dans des vases remplis d'une dissolution de chlorure de calcium; la résistance du liquide lors du mouvement des sphères amortissait les oscillations de la balance sans nuire à sa sensibilité.

deux faces polaires correspondait à la verticale passant par le centre du plateau auquel on suspendait les ballons. Ainsi, une fois les ballons fixés à la balance, on pouvait les amener près de l'électro-aimant, de façon que, les deux pôles agissant sur eux, il pût y avoir effet produit sur les substances renfermées.

Pour augmenter l'action magnétique, on a disposé au-dessus de chaque face polaire de l'électro-aimant des armatures creuses en forme de sphères, afin que les différents points de l'hémisphère inférieur de chaque ballon fussent à égale distance des armatures. On s'est arrangé pour que, dans chaque expérience, il y eût de 5 millimètres à 1 centimètre de distance entre le ballon et les armatures.

On voit que ce procédé est analogue à celui dont M. Plucker a fait usage, avec cette différence que les corps n'arrivaient pas au contact avec l'électro-aimant, et qu'on ramenait toujours très-exactement le ballon à la même distance des faces polaires. Ce procédé a l'avantage sur celui dont il a fait usage, de ne pas faire prédominer l'action exercée sur le verre et sur le gaz qui y est adhérent.

Le courant qui aimantait l'électro-aimant était fourni par une pile de Bunsen composée d'un nombre variable d'éléments depuis 10 jusqu'à 60. Il y a avantage avec l'appareil à disposer les éléments par boîtes de 10, accouplés par les pôles de même nom, de façon à avoir avec 60 éléments, 10 éléments de surface sextuple. En même temps que le courant passait dans l'électro-aimant, il circulait autour d'une boussole des sinus située dans une autre pièce, de sorte qu'on pouvait connaître à chaque instant l'intensité du courant de la pile.

En opérant avec le grand électro-aimant du Muséum, de 11 centimètres de diamètre de fer, j'avais observé que, jusqu'à 15 à 20 couples, l'action exercée sur des petits cylindres de bismuth, de cire, de soufre, dans l'air et dans l'eau, était sensiblement proportionnelle au carré de l'in-

tensité du courant circulant dans l'électro-aimant. Mais cette loi ne se vérifie pas avec tous les composés (1), et principalement avec ceux qui sont attirables à l'aimant ou bien qui renferment du fer ou des éléments magnétiques. J'ai montré, en effet, qu'ils se comportent vis-à-vis de l'aimant comme de la fonte ou de l'acier, au lieu de se comporter comme le fer doux, c'est-à-dire qu'ils présentent une force coercitive appréciable. Il résulte évidemment de là que le magnétisme spécifique de ces substances, par rapport à une autre substance prise pour unité, est variable et fonction de l'intensité magnétique. Mais pour les substances avec lesquelles on observe la loi citée plus haut et entre les limites où elle a lieu, les nombres qui expriment les magnétismes spécifiques sont constants.

Il était nécessaire, dans ces nouvelles expériences, de comparer les actions exercées par l'électro-aimant sur diverses substances, et principalement sur l'eau et l'oxygène, entre des limites plus étendues que celles entre lesquelles les premières recherches avaient été comprises. L'électro-aimant employé ayant un diamètre moindre que le précédent (7 centimètres de fer au lieu de 11), on pouvait craindre que l'intensité magnétique ne fût pas proportionnelle à l'intensité du courant; car on sait qu'en opérant avec des électro-aimants d'un certain diamètre et pour de très-fortes intensités électriques, la puissance d'aimantation tend vers une limite de saturation qui est d'autant plus éloignée que, toutes choses égales d'ailleurs, le fer a un plus fort diamètre.

On a donc commencé par chercher l'action exercée sur le bismuth, l'eau, l'oxygène et l'air, ces dernières substances étant placées dans des ballons de verre au-dessus des pôles de l'électro-aimant. Les petits ballons avaient de longs cols en verre, terminés par de petits robinets en cuivre

(1) *Annales de Chimie et de Physique;* tome XXXII, page 342.

pour diminuer l'action magnétique exercée sur le vase et ses garnitures, et afin de pouvoir déduire par différence, en faisant le vide, l'action exercée sur le gaz isolé.

Malgré la sensibilité de la balance et la puissance de l'aimant, l'action exercée sur l'oxygène n'a pas dépassé 20 milligrammes; comme le poids était donné à $\frac{1}{4}$ de milligramme, on pouvait donc obtenir le magnétisme spécifique de ce gaz à $\frac{1}{80}$ près. Ce procédé est moins sensible que la méthode par la torsion dont j'ai fait usage dans les recherches précédentes.

Dans l'expérience dont les résultats sont indiqués ci-après, on a comparé l'intensité magnétique de l'électro-aimant mesurée par les oscillations d'un barreau aimanté placé à distance et corrigée de l'action de la terre, avec l'intensité du courant circulant autour, cette intensité étant donnée par une boussole des sinus. On a fait usage d'un nombre variable de couples de Bunsen, depuis 5 jusqu'à 50, en les associant en général par séries de 10. Ces nombres sont les moyennes des résultats observés en faisant passer successivement le courant dans les deux sens :

DÉVIATION de la boussole.	SINUS de la déviation. I	FORCE MAGNÉTIQUE résultant du nombre des oscillations du barreau aimanté. M	RAPPORT. $\frac{M}{I}$
19°. 6',5	0,3274	0,4261	1,301
27.35,0	0,4630	0,6613	1,428
41.29,0	0,6624	0,9926	1,498
51.26,5	0,7820	1,1602	1,484
57.43,5	0,8455	1,2548	1,484
64.50,0	0,9051	1,2910	1,431

Ainsi la force magnétique a augmenté jusqu'à la déviation correspondante à 41 degrés, par rapport à l'intensité du courant qui anime l'électro-aimant et représenté par I; depuis

ce terme, la diminution graduelle du rapport $\frac{M}{I}$, quoique faible, a indiqué que la puissance de l'électro-aimant ne croît pas exactement comme l'intensité du courant électrique.

En comparant les effets produits de la part de l'électro-aimant sur des masses de bismuth plongées dans l'air et dans l'eau, avec un nombre d'éléments ayant varié de 1 à 50, on a eu :

SUBSTANCES.	ANGLE de la boussole.	SINUS de la déviation. I	CARRÉ du sinus. I^2	ACTION exercée sur le corps. F	RAPPORT. $\frac{F}{I^2}$
	° ′			mm	
Masse de bismuth	6.29,5	0,1131	0,0128	— 28,0	2190,9
du	11. 0,5	0,1959	0,0384	— 82,5	2149,6
poids de 600 grammes,	13. 8,5	0,2273	0,0517	—116,5	2254,6
dans l'air.	13.36,0	0,2351	0,0552	—126,25	2288,4
Températ. 12°,75.	22.22,5	0,3806	0,1449	—304,50	2101,7
	25.15,0	0,4265	0,1819	—397,50	2185,2
	25.30,5	0,4306	0,1854	—403,0	2173,2
	29.15,0	0,4886	0,2277	—474,75	2084,9
Masse de bismuth	19. 6,5	0,3274	0,1072	— 27,25	254,2
ordinaire	27.37,5	0,4637	0,2150	— 52,60	241,9
du	29.57,0	0,4992	0,2493	— 61,75	247,7
poids de 70 grammes,	43. 8,0	0,6837	0,4682	—104,50	223,2
dans l'air.	53. 8,0	0,8000	0,6400	—130,0	203,1
	60.35,0	0,8711	0,7588	—144,0	189,8
	65.52,0	0,9126	0,8328	—151,5	181,9
Même masse	18.43,5	0,3210	0,1030	— 21,0	203,9
de	25.33,5	0,4314	0,1861	— 42,0	225,7
70 grammes, à la même	39.22,5	0,6344	0,4025	— 86,0	213,7
distance des aimants,	49.47,5	0,7637	0,5832	—114,0	195,5
dans l'eau.	57 50,0	0,8465	0,7166	—130,0	181,4
	63.18,5	0,8934	0,7982	—138,0	172,9

Avec un ballon de la capacité de 250 centimètres cubes,

que l'on a rempli successivement d'oxygène et d'eau, on a eu :

SUBSTANCES.	ANGLE de la boussole.	SINUS de la déviation. I	CARRÉ du sinus. I^2	ACTION de l'électro-aimant sur le ballon. F	RAPPORT. $\frac{F}{I^2}$
				Attraction.	
Ballon de 250^{cc} rempli d'oxygène.	31°. 5',5	0,5164	0,2667	+ 6,88 mm	25,8
	44.41,5	0,7039	0,4955	+10,62	21,4
Température.... 14°	53.50,5	0,8072	0,6516	+12,50	19,2
Pression extér. à 0°	62.46,5	0,8887	0,7898	+14,50	18,4
743^{mm},38	65.25,0	0,9090	0,8263	+15,50	18,7
Même ballon plein d'air.	28.59,0	0,4845	0,2347	+ 2,87	12,2
	61.16,5	0,8765	0,6893	+ 5,90	8,5
				Répulsion.	
Même ballon plein d'eau.	26.11,5	0,4414	0,1948	−20,25	103,9
	50.36,5	0,7727	0,5971	−53,0	88,8
	58.53,0	0,8560	0,7327	−61,0	83,3

D'après les nombres renfermés dans ces deux tableaux, on voit que le rapport de l'action magnétique au carré du sinus de la déviation diminue à mesure que l'on considère des intensités plus fortes, et cela dans une plus grande proportion que dans mes premières recherches en faisant usage d'un électro-aimant plus gros. Il est facile de déduire des résultats rapportés dans le second tableau les effets observés avec l'oxygène et l'eau pour des intensités magnétiques égales. Il suffit, à l'aide d'interpolations, de chercher quels ont été les effets produits sur l'oxygène et sur l'air aux intensités observées quand on a opéré avec l'eau, en supposant les différences des actions proportionnelles aux différences des intensités. Il faut aussi éliminer l'effet produit sur l'enveloppe; on y parvient en remarquant que l'action

exercée par le ballon plein d'air est sensiblement égal à l'effet produit par l'oxygène qui s'y trouve compris; dès lors, si l'on représente par A l'action observée avec le ballon plein d'air, O celle qu'il donne quand il est plein d'oxygène, et —E lorsqu'il est rempli d'eau à intensité égale, l'action sur l'oxygène seul sera $+\frac{100}{79}(O-A)$; celle exercée sur le vase vide : $O-\frac{100}{79}(O-A)$; et celle qui est produite sur l'eau : $A-E+\frac{21}{79}O$, car avec l'eau il y a répulsion.

On trouve les résultats déduits de ces calculs dans le tableau suivant, où l'on a également indiqué l'effet observé directement en évaluant l'action exercée sur le ballon vide, pour l'intensité correspondante au sinus 0,870, et trouvée égale à $+3^{\text{mill}},50$:

INTENSITÉ du courant.	ACTION exercée sur le ballon vide.	ACTION exercée sur l'oxygène. O	ACTION exercée sur l'eau. E	RAPPORT. $\frac{O}{E}$
	Attraction. mm	Attraction. mm	Répulsion. mm	
0,4414	+ 1,79	+ 3,59	— 22,04	0,163
0,7727	+ 3,30	+ 8,57	— 56,30	0,152
0,8560	+ 3,62	+10,08	— 64,62	0,156
0,8700	+ 3,67	+10,38	— 66,02	0,157
0,8700	+ 3,50	+10,55	— 65,85	0,160

Les rapports des effets observés avec l'oxygène et l'eau ne sont pas constants, mais les différences qui ne s'élèvent qu'à $\frac{1}{16}$ du résultat peuvent bien tenir aux erreurs d'expériences entre les limites des observations; car on ne peut répondre que du $\frac{1}{2}$ milligramme, puisque la balance trébuche au $\frac{1}{4}$. On n'a mis les fractions de milligrammes en centièmes que parce qu'elles sont déduites du calcul.

On a fait ensuite à diverses reprises plusieurs séries de déterminations avec l'air, l'oxygène et l'eau, à des températures et à des pressions différentes.

On a opéré assez rapidement, afin de n'avoir pas de trop grands écarts dans les intensités des courants électriques; cependant, comme on les observait avec la boussole des sinus, il était facile, à l'aide d'interpolations, de déduire les effets observés aux mêmes intensités.

On a d'abord constaté qu'en employant l'hydrogène et l'azote on n'obtient pas des résultats sensiblement différents de ceux que donne le ballon vide; l'action exercée sur les gaz n'est donc pas appréciable par cette méthode d'expérimentation.

On a comparé ensuite l'oxygène et l'air avec deux ballons différents : le premier renfermait à 12 degrés $265^{gr},271$ d'eau; le deuxième, $242^{gr},214$. On a eu dans les mêmes conditions de température et de pression :

	SINUS de la déviation ou intensité du courant.	ACTION sur l'oxygène. O	ACTION sur l'air. A	RAPPORT. $\frac{A}{O}$
20 juin 1853 (1er ball.).	0,5650	+ 12,00	+ 2,50	0,208
25 juillet (2e ballon).	0,5600	+ 12,25	+ 2,63	0,214
28 août (2e ballon).	0,6150	+ 12,62	+ 2,75	0,218
10 nov. (2e ballon).	0,4255	+ 13,38	+ 2,75	0,206

L'action exercée sur l'air est ainsi à très-peu près les $\frac{21}{100}$ de celle produite sur l'oxygène, comme je l'avais déjà trouvé à l'aide de la torsion. L'action de l'azote n'est donc pas appréciable devant celle de l'oxygène par ces méthodes d'expérimentation.

Le tableau suivant renferme les observations faites avec le ballon successivement vide, puis rempli d'oxygène et

d'eau. Les expériences ont été faites lorsque l'électro-aimant était mis en état de fonctionner par un nombre de couples variant de 40 à 60 :

	INTENSITÉ du courant ou sinus de la déviation.	FORCE élastique du gaz à 0°.	TEMPÉRATURE des corps.	ACTION MAGNÉTIQUE produite		RAPPORT de l'action exercée sur l'oxygène à celle exercée sur l'eau		
				sur l'oxygène	sur l'eau.	par expérience.	à 0m,760 de pression.	à la températ. de 0°.
1853.		mm	o	mm	mm			
25 juillet.	0,5540	753,89	21,00	+12,25	—74,12	0,1653	0,1666	0,1794
10 nov...	0,4255	768,35	16,00	+13,38	—77,12	0,1735	0,1716	0,1817
24 nov..	0,6273	761,19	14,00	+15,05	—84,00	0,1792	0,1789	0,1878
24 déc...	0,5235	759,00	10,75	+13,15	—71,75	0,1832	0,1834	0,1900
1854.								
9 déc....	0,8700	743,38	14,00	+10,55	—65,85	0,1600	0,1640	0,1724

On n'a pas fait dans le calcul la correction de la dilatation de l'eau qui n'influerait pas sur le quatrième chiffre décimal. On voit qu'à densité et à pression égale le magnétisme spécifique de l'oxygène s'est trouvé compris entre 0,172 et 0,190, celui de l'eau étant 1. Cette détermination se rapproche beaucoup de celle qui avait été faite par la torsion, puisque le nombre 0,1830 à 12 degrés centigrades conduit à 0°,1916, si l'on ramène le gaz à 0 degré de température.

J'ai démontré, dans les précédents Mémoires, que l'attraction exercée sur l'oxygène est proportionnelle à la force élastique du gaz. Si donc les expériences donnent des nombres différents pour l'expression du magnétisme spécifique à densité égale, il faut en attribuer la cause ou à la méthode expérimentale qui n'est pas suffisamment sensible, ou bien au changement relatif du magnétisme spécifique de l'oxygène et de l'eau avec la température, à masse égale. J'ai déjà

fait remarquer que la balance ne donne pas des résultats aussi précis que la torsion pour des actions aussi faibles; il devenait cependant intéressant de chercher à vérifier directement sur l'oxygène l'effet que pouvait produire un changement dans sa température. Si les nombres précédents sont exacts jusqu'à la troisième décimale, il faudrait en conclure que le magnétisme de l'oxygène diminue avec la température, de manière à perdre environ 0,001 par chaque degré centigrade, ou bien $\frac{7}{1000}$ de sa valeur.

On a entouré le ballon d'une étuve à double enveloppe reposant sur l'électro-aimant, et de façon que l'on puisse faire passer de la vapeur pour élever la température du ballon ou le maintenir à la température ordinaire. Pour éviter que la dilatation du gaz intérieur ne fît éclater le ballon, on a eu soin, avant l'opération, de dilater suffisamment le gaz intérieur, de sorte qu'en élevant la température, la force élastique du gaz ne dépassait pas celle de l'atmosphère. Le résultat des observations a donné une très-légère diminution de magnétisme spécifique de l'oxygène entre 14 et 60 degrés, et inférieure à $\frac{1}{1000}$ de l'action de l'oxygène à 14 degrés pour une différence de 1 degré de température. Ce nombre étant fort petit, eu égard aux poids sur lesquels on fonde ces résultats, on peut dire que la diminution de magnétisme spécifique de l'oxygène avec la température autre que celle qui provient du changement de densité n'est pas appréciable dans ces conditions. Ainsi les différences entre les résultats obtenus précédemment ne peuvent provenir que de la méthode expérimentale.

On a profité de la disposition des appareils pour prendre de nouveau quelques déterminations de magnétisme spécifique de plusieurs substances : les corps solides ont été suspendus dans l'air au plateau d'une balance, puis ensuite plongés dans l'eau, toujours sous l'influence de l'électro-aimant; les gaz qui ont servi aux expériences sont l'oxygène, l'air et le deutoxyde d'azote, qui, ainsi que l'acide azoteux,

partagent avec l'oxygène la faculté d'être attirés par des pôles d'un aimant puissant. Les résultats suivants ont été obtenus avec un nombre de couples variant de 40 à 50 éléments de Bunsen. Les nombres sont rapportés à l'eau sous le même volume, et les gaz sont supposés à 0 degré et à $0^{m},76$ de pression.

Substances.	Magnétisme spécif. en vol.
Oxygène	+ 0,1823
Deutoxyde d'azote	+ 0,0498
Air	+ 0,0383
Eau	— 1
Cuivre pur	— 1,68
Cuivre (dépôt galvanique)	— 1,41
Argent pur	— 2,32 (1)
Or pur	— 3,47 (2)
Or natif (pépite du poids de $481^{gr},5$)	— 2,41
Bismuth	— 22,67

En plaçant dans le ballon des dissolutions aqueuses saturées de chlore, d'acide sulfureux et d'ammoniaque, on trouve que ces dissolutions éprouvent des actions répulsives peu différentes de celles de l'eau ordinaire; cependant, de la différence des effets observés, on peut en conclure approximativement l'action exercée sur ces gaz en dissolution. Ainsi, avec un nombre d'éléments compris entre 30 et 50, on a eu pour les actions répulsives comparées à l'eau :

Eau	— 1
Dissolution concentrée de gaz ammoniac.	— 1,0140
Dissolution de chlore	— 1,0093
Dissolution d'acide sulfureux	— 1,0247

En admettant que la dissolution d'ammoniaque renferme

(1) L'argent écroui semble donner un nombre supérieur et s'approchant de — 2,5.

(2) Ce nombre a été obtenu avec la balance de torsion.

500 volumes de gaz, celle d'acide sulfureux 50, et l'eau chlorée 2, on aurait pour les actions sur ces gaz :

Eau.............	— 1
Gaz ammoniac.......	— 0,0020
Chlore..............	— 0,0046
Acide sulfureux......	— 0,0005

Dans l'application de cette méthode on doit se mettre en garde contre les effets d'induction observés par M. Faraday et qui ont lieu dans les métaux lorsque l'on ouvre ou que l'on ferme le circuit de la pile qui anime l'électro-aimant. En effet, quand le courant commence à agir, il se manifeste une répulsion assez énergique sur les sphères ou les fragments des métaux bons conducteurs suspendus près des aimants. Cette répulsion cesse bientôt pour ne laisser subsister que celle qui résulte de l'action spéciale que l'aimant exerce sur les molécules du métal; elle est due à des courants par induction produits dans la masse métallique, et qui ont une direction contraire à ceux qui circulent autour du fer doux. Lorsque l'action magnétique cesse, par un effet du même genre, mais inverse, il se manifeste une attraction assez forte sur la masse métallique suspendue, qui cesse bientôt après; elle est également due à des courants électriques par induction dirigés dans le même sens que le courant électrique du circuit voltaïque. Ces effets dépendant de la conductibilité du métal, s'observent facilement avec les métaux bons conducteurs, l'argent, le cuivre et l'or; ils sont très-faibles avec les autres. C'est une action du même genre que celle qui a lieu, ainsi que l'a montré également M. Faraday, lorsqu'on fait tourner entre les pôles d'un fort électro-aimant une sphère, un cube ou une masse de cuivre suspendue à l'aide d'un fil de soie. Aussitôt que l'électro-aimant est aimanté, la masse métallique cesse de tourner et présente l'aspect d'une masse qui se mouvrait dans un milieu résistant. Il est facile de prouver que cet effet est dû à des courants d'induction en prenant un anneau

brisé en cuivre dont les deux extrémités ne se rejoignent pas, mais que l'on peut réunir à l'aide d'un fil métallique. Cet anneau est suspendu par un des points de sa circonférence à un fil de soie, de façon que dans une position fixe le plan des surfaces soit vertical. On l'amène alors entre les deux pôles d'un fort électro-aimant et on le met en mouvement en tordant le fil de soie; si les deux parties extrêmes de l'anneau brisé sont séparées, le mouvement de rotation s'effectue librement, tandis que si on les joint par un fil métallique, aussitôt les courants par induction peuvent circuler, et l'anneau s'arrête.

Il est nécessaire de se mettre en garde contre ces effets d'induction quand on opère sur les métaux, mais avec un peu d'habitude on y arrive facilement.

On voit, en résumé, qu'en mesurant à l'aide d'une balance les attractions et répulsions magnétiques produites par un électro-aimant sur plusieurs corps et en particulier sur divers gaz, pour déterminer leur magnétisme spécifique par rapport à l'eau et à différentes intensités magnétiques, en faisant usage de 40 à 60 couples de Bunsen pour mettre en action l'électro-aimant, on arrive à des nombres peu différents de ceux que j'avais déjà trouvés par la torsion.

En ce qui concerne l'oxygène, l'attraction produite sur un volume de ce gaz est représentée en moyenne, à la pression de $0^{m},76$, par $+ 0,1823$ à la température de 0 degré, la répulsion exercée sur le même volume d'eau étant $- 1$. La torsion avait donné $+ 0,1910$ dans les mêmes conditions.

Cette action est en outre proportionnelle à la force élastique du gaz, et entre les limites des expériences les rapports entre l'attraction exercée sur l'oxygène et la répulsion exercée sur l'eau ont été à peu près les mêmes.

L'action exercée sur l'air est presque exactement les 0,21 de celle qui est exercée sur l'oxygène, de sorte que l'ac-

tion de l'azote n'a pas été sensible par rapport à celle de l'oxygène.

L'action du bioxyde d'azote est telle, quę le gaz est plus magnétique que l'air, et cela dans la proportion par rapport à l'oxygène de 27 à 100, tandis que l'action de l'air est représentée par 21. Quant au protoxyte d'azote, il est repoussé par les pôles magnétiques.

Enfin cette méthode qui m'a servi à contrôler celle dont j'avais fait usage dans mes premières recherches, mais qui est cependant moins sensible, n'a pas permis de pouvoir déterminer la diminution d'attraction magnétique que l'oxygène semble éprouver de la part des aimants quand on élève sa température, si ce n'est celle qui dépend de sa diminution de densité.

Je n'étendrai pas davantage cette Note, qui n'a eu pour but que de comparer les résultats obtenus à l'aide des différents procédés d'expérimentation.

MÉMOIRE

Sur la fréquence des chutes de grêles à l'île de Cuba, des cas qui eurent lieu de 1784 à 1854, et des températures minima, de la glace et de la gelée blanche observées dans cette île;

PAR M. ANDRÉ POEY (de la Havane).

La chute des grêles, dans la région équinoxiale du nouveau continent, a toujours été et est encore considérée comme un phénomène extraordinaire, lequel, dit-on, a lieu à des époques très-éloignées. C'est ce qui a fait dire au baron de Humboldt qu'elle avait lieu à la Havane *chaque quinze ou vingt ans*.

Chavalon (1) affirme qu'une grêle qui eut lieu en 1721 dans l'île de la Martinique, excita l'admiration des habi-

(1) *Voyage à la Martinique*; Paris, 1763, page 135.

tants; Sloane (1) considère comme un phénomène remarquable une grêle qui tomba à la Jamaïque le 9 septembre 1688; Long (2) s'exprime dans les mêmes termes à l'égard d'une autre qui eut lieu à la même île en 1757. M. L. Deville (3), en communiquant à l'Académie des Sciences de Paris un cas de grêle qui eut lieu à la Guadeloupe le 28 février 1849, dit que c'était la troisième fois depuis le commencement du siècle que l'on avait vu tomber de la grêle dans cette île. M. John P. Knox, écrivain plus moderne, dit : « Pendant la période jusqu'à laquelle nos observations ont été étendues (de 1843 à 1851), nous avons appris que la grêle n'était tombée qu'une seule fois dans les Indes occidentales. Ceci eut lieu à Sainte-Croix, le 13 avril 1854 (4). »

Cependant je dois répéter ce que j'ai déjà dit dans un autre endroit (5), que dans les recherches sur les phénomènes météorologiques qui ont eu lieu tant à Cuba que dans les autres Antilles, on éprouve toujours le grave inconvénient de manquer ou de journaux qui en fassent mention, ou d'observateurs qui les aient recueillis; de sorte que ce sont plutôt les observations qui nous manquent que le météore. En voici la preuve : les quarante-trois cas de grêle que j'ai pu obtenir pour Cuba dans les dernières années comprises de 1820 à 1854, c'est-à-dire dans trente-quatre ans, ce qui donne plus d'un cas pour la moyenne annuelle ; les cas consécutifs de 1844 à 1854, excepté 1850, et enfin les neuf cas de 1849 et les huit cas de 1853, montrent d'une manière incontestable que l'apparition du météore ne peut plus être considérée comme un phénomène rare sous la latitude de Cuba. Cependant jusqu'ici on a

(1) *Natural History of Jamaica;* London, 1707, vol. I, page lxx.

(2) *History of Jamaica ;* London, 1774, vol III, page 652.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXVIII, 1849, p. 606.

(4) *A Historical Account of Saint-Thomas;* New-York, 1852, page 191.

(5) *Annuaire de la Société Météorologique de France ;* 1855, page 52.

constamment répété, dans tous les ouvrages qui ont fait mention des grêles de Cuba, l'opinion émise premièrement par M. de Humboldt en 1826, qu'elles avaient lieu chaque quinze ou vingt ans. Non-seulement cette croyance a prédominé parmi les météorologistes et les auteurs étrangers, mais encore, ce qui est surprenant, c'est qu'elle a également prévalu parmi nos auteurs nationaux, et qu'elle a été reproduite dans tous nos ouvrages, en dépit du démenti que leur présentait le phénomène qui avait lieu annuellement, mais qui passait inaperçu. Ce que je dis de Cuba, qui jusqu'ici n'avait attiré l'attention de personne, peut également s'appliquer aux autres Antilles. Par exemple, en parlant de la chute de la grêle à Saint-Domingue, on dira, comme on a dit, qu'elle est aussi rare qu'à Cuba. Eh bien, j'ouvre l'ouvrage de Moreau de Saint-Méry, et avec un peu d'attention je trouve sept cas de grêle qui eurent lieu à des époques très-rapprochées, de 1737 à 1789 (1).

Je viens de recevoir une lettre de M. Ardouin, auteur d'un bel ouvrage sur Saint-Domingue, dans laquelle l'auteur, répondant aux demandes que je lui avais faites sur la fréquence de la grêle dans cette île, a eu la bonté de m'informer en ces termes :

« La grêle tombe si souvent à Haïti, dans les montagnes d'une certaine élévation, que je suis étonné que M. Moreau de Saint-Méry n'en ait cité que sept cas.

» Je suis propriétaire d'une caféière située à environ cinq lieues du Port-au-Prince, à quelque distance de la montagne appelée *la Selle,* dont l'élévation est fixée par un auteur à 1200 toises au-dessus de la mer. Ma propriété est elle-même

---

(1) Les cas de grêle rapportés par Moreau de Saint-Méry eurent lieu dans les années suivantes : 1737, 1774, 1778, 1785, 1786, 1787, 1789. — *Description topographique, physique, etc., de la partie française de Saint-Domingue;* Philadelphie, 1797.

sur une montagne, dont j'estime la hauteur, à vue d'œil et par rapport à l'autre, à 800 toises. Je m'y suis trouvé souvent en été, pendant les pluies d'orage, et j'ai vu plus d'une fois tomber de la grêle. Il arrive en certaines occasions qu'elle tombe en si grande abondance, qu'elle effeuille les cafiers, détruit leurs fleurs ou leurs fruits. C'est une chose connue de tous les habitants, mais surtout dans les montagnes un peu élevées, comme je viens de le dire. »

M. Ardouin cite le cas suivant dont il a été témoin : « Le 22 mars 1820, j'étais au Port-au-Prince. Vers les 4 heures de l'après-midi une averse eut lieu ; mais elle fut précédée d'une grêle abondante et en même temps d'un vent impétueux qui firent déraper les ancres de plusieurs navires dans le port. Cette tourmente ne dura qu'environ une demi-heure. J'ai pu ramasser des grêlons de la grosseur d'une noix, et d'autres personnes firent comme moi.

» On attribua généralement ce phénomène, singulier dans une ville où la température est si élevée, à l'équinoxe du printemps. »

Dans mon Mémoire sur les tempêtes électriques aux États-Unis et à Cuba, à propos de ce que dit M. Foissac (parce que d'autres l'ont affirmé), que le tonnerre ne grondait *jamais*, à la Guadeloupe et à la Martinique, en décembre, janvier et février (1), j'objectais que cette circonstance dépendait plutôt du manque d'observations que de la rareté du météore. Six mois après avoir écrit ceci, je lus que, le 2 janvier de cette année 1855, on avait entendu de violents coups de tonnerre dans un orage qui éclata dans le centre de l'île de la Martinique (2). M. Moreau de Jonnès n'affirme pas que le tonnerre n'ait *jamais* lieu dans ces îles, mais il dit : « C'est pendant le mois de

---

(1) *La Météorologie dans ses rapports avec la science de l'homme*; Paris, 1854. tome I, page 160.

(2) *Annuaire de la Société Météorologique de France*, pour 1855, page 54.

septembre que le tonnerre gronde le plus fréquemment; il est *presque* sans exemple pendant décembre, janvier, février et mars (1). » Je crois que ce fut Chavalon qui des premiers affirma que le tonnerre n'avait jamais lieu dans ces mois (2).

Du reste, je dirai que c'est à peu près le cas, dans presque toutes les latitudes, que le tonnerre soit moins fréquent pendant les mois de décembre, janvier et février.

Ces faits, qui ne peuvent être révoqués en doute, devraient attirer l'attention des voyageurs et même des natifs de ces parages, qui n'ont pas la plupart du temps conscience du phénomène qui leur passe devant les yeux et les engager à apporter la plus grande discrétion dans leurs énoncés, au lieu de déduire des lois naturelles de faits mal observés. C'est de la sorte que leurs successeurs, jugeant de ce qu'ils observent par ce qui a été antérieurement observé, et ne pouvant rapporter à un même principe des phénomènes contradictoires dans des époques diverses, ont alors recours à des *modifications climatologiques*, qu'ils ne seraient point tentés d'admettre si les phénomènes avaient été bien observés. Si j'insiste sur ce point, c'est parce que cette manière d'envisager le climat d'un pays a malheureusement trop prévalu parmi les météorologistes et les voyageurs. Je ne connais que deux causes qui puissent entrer à la longue comme agents modificateurs du climat, jusqu'à un certain point : c'est l'augmentation des populations industrielles et le déboisement d'un pays qui en est la conséquence. C'est donc sur ces deux points que devrait se porter l'attention des observateurs et non sur des faits mal observés.

Voici les cas de grêles que j'ai pu recueillir pour Cuba.

---

(1) *Histoire physique des Antilles françaises*; Paris, 1822, tome I, page 319.
(2) *Voyage à la Martinique*; Paris, 1763, page 35.

I. — *Tableau qui donne quarante-quatre cas de grêle qui eurent lieu à l'île de Cuba dans une période de soixante-dix ans, de 1784 à 1854.*

LOCALITÉS.	JOURS.	MOIS.	ANNÉES.	HEURES.
Havane	8	Mars.	1784	"
Alquizar	"	"	1820	"
Alquizar	22	Mai.	1824	"
Alquizar	14	Juillet.	1824	"
Havane	3	Mars.	1825	Soir.
Havane	29	Avril.	1828	Soir.
Villa-Clara	15	Mars.	1834	5 soir.
Villa-Clara	16	Mars.	1834	3 à 4 s.
Ile des Pins	"	"	1835	"
Santiago de Cuba	"	Avril.	1844	"
San Juan de los Remedios	8	Avril.	1845	3 1/2 s.
Santiago de las Vegas	27	Avril.	1845	"
Havana	14	Février.	1846	"
Vuelta de Arriba	"	Octobre.	1846	"
Villa-Clara	"	"	1846	"
Alacranes	21	Février.	1847	4 soir.
Havana	21	Avril.	1847	1 à 2 s.
Matanzas	22	Mai.	1847	2 1/2 s.
Havane	14	Juin.	1848	2 soir
Cardenas	25	Mars.	1849	"
Havane	"	Mars.	1849	"
Limones Grandes	"	Mars.	1849	"
Sagua Oriental	1	Avril.	1849	Soir.
Seibado	25	Mai.	1849	"
Villa-Clara	"	Août.	1849	"
San Antonio de los Baños	9	Août.	1849	1 à 2 s.
Havane	27	Août.	1849	"
Havane, 4 lieues sud	29	Août.	1849	Soir.
Sabanilla	10	Juin.	1851	5 soir.
Havane	30	Mars.	1851	1 1/2 à 2 1/2
Havane	10	Mars.	1852	"
Sabanilla	"	Mai.	1852	"
Havane	"	Août.	1852	"
Havane	"	Mars.	1853	"
Sabanilla	"	Mars.	1853	"
Melena del Sud	1	Mai.	1853	4 1/2 s.

I. — *Tableau qui donne quarante-quatre cas de grêle.* [Suite.]

LOCALITÉS.	JOURS.	MOIS.	ANNÉES.	HEURES.
Moron	22	Juin.	1853	2 soir.
Santiago de Cuba (en la Enramada)	22	Juin.	1853	"
Santiago de Cuba (à Santa-Maria, à 1 1/2 lieue nord)	22	Juin.	1853	"
Santiago de Cuba (à San Andres)	21	Août.	1853	3 1/2 s.
Madruga	31	Décemb.	1853	Nuit.
Havana	4	Avril.	1854	4 1/2 mat.
Bayamo	30	Mai.	1854	"
Villa-Clara (au Potrerillo)	25	Avril.	"	3 à 4 s.

Après avoir remis à M. Becquerel, l'année dernière, mon Mémoire sur les grêles de Cuba, dont ce savant a eu l'obligeance de faire part à l'Académie des Sciences, j'ai obtenu depuis cinq cas nouveaux, dont il n'est point question dans l'extrait publié dans les *Comptes rendus* (1). J'ai trouvé les trois premiers, un pour l'année de 1820 et deux pour 1824 (mai et juillet), mentionnés par M. Juan-J. Oliver, comme ayant eu lieu à Alquizar. Il paraît que M. Oliver avait connu d'autres cas de grêles, puisqu'il ne mentionne que les cas les plus abondants et de grosse grêle depuis la fin de 1820 jusqu'en 1824 (2).

J'ai trouvé les deux autres cas qui eurent lieu à Villa-Clara, en mars 1834, dans l'ouvrage récemment publié par M. Esteban Pichardo (3).

Je dois la connaissance de la grêle du 4 avril 1854 au zèle de M. José-Maria de la Torre, professeur de géographie et d'histoire à l'université de la Havane, qui a bien voulu

(1) *Comptes rendus*, 27 novembre 1854, tome XXXIX, page 1067.

(2) *Annales de Sciencias de M. Ramon de la Sagra;* Havane, 1828, tome I, page 337.

(3) *Geographia de la isla de Cuba ;* Habana, 1854, 2a parte, page 246.

m'en faire part. Ce cas, ainsi que celui du 31 décembre 1853, est très-important pour avoir eu lieu pendant la nuit, circonstance assez rare.

Quoique mon tableau n'offre qu'un seul cas de grêle pour l'île des Pins, située à dix lieues de la côte sud de Cuba, cependant M. Ramon de Piña affirme que les naturels de cette île se rappellent avoir vu tomber de la grêle trois ou quatre fois, dont la première eut lieu en 1835; mais les grêlons se liquéfiaient aussitôt qu'ils touchaient le sol (1).

M. Lavallée, ancien chancelier du consulat de France à la Havane, dit que la grêle n'est plus un phénomène surprenant à *Trinidad,* et qu'il ne se passe pas un an sans qu'il tombe de gros grêlons; on en a recueilli de la grosseur d'une olive, et même plus gros (2).

Il est vraiment fâcheux, puisque la grêle est si fréquente à Trinidad, que M. Lavallée n'ait point fait mention d'aucun cas. Parmi les ouvrages et les journaux que j'ai consultés, je n'ai pu trouver aucun cas de grêle pour Trinidad.

Le premier auteur qui, à ma connaissance, s'est occupé de chutes de grêle par rapport à Cuba, est le baron de Humboldt, qui avança qu'elles avaient lieu chaque *quinze* ou *vingt ans* (3). Quelles sont les raisons que ce savant a eues pour fixer une telle période? Pendant un si long espace de temps, aucun cas de grêle n'eut-il réellement lieu à la Havane, ou l'illustre voyageur n'en eut-il pas connaissance? Sommes-nous certain qu'il ait fait toutes les démarches possibles pour n'avoir aucun doute sur la chute de la grêle chaque quinze ou vingt ans? Un cas de grêle se présenta

---

(1) *Noticias historicas, etc., de la isla de Pinos;* Habana, 1850, page 27.

(2) *Memorias de la Real Sociedad económica de la Habana,* tome XIV, 1842, page 370.

(3) *Essai politique sur l'île de Cuba;* Paris, 1826, vol. I, pages 79 et 90. — *Voyage,* tome VI, page 349, et tome X, page 334.

pendant la tempête du 8 mars 1784, le même dont M. de Humboldt fut probablement informé, et, dès lors, jusqu'à l'année 1820, je n'ai pu trouver d'autre cas pendant une période de trente-quatre ans. Par conséquent, M. de Humboldt étant arrivé à Cuba pour la première fois en 1800, fut informé des cas de grêle qui eurent lieu avant son époque, et le plus éloigné qu'il trouva fut peut-être celui de 1784, quinze ans avant son arrivée à Cuba. Le second cas dont on ait connaissance eut lieu en 1820. Quoi qu'il en soit, il est maintenant bien prouvé que la grêle a lieu annuellement sur un point de Cuba.

M. de Humboldt dit aussi, en parlant de la grêle des tropiques : « Il ne tombe pas de grêle dans les basses régions des tropiques; mais on en a observé à Caracas, presque tous les quatre ou cinq ans. On a même vu de la grêle dans des vallées plus basses encore; et ce phénomène, lorsqu'il s'y présente, fait une vive impression sur le peuple. La chute des aérolithes est moins rare chez nous que ne l'est la grêle dans la zone torride, malgré la fréquence des orages, à 300 toises d'élévation au-dessus du niveau de la mer (1). »

II. — *Tableau des cas de grêle qui ont eu lieu à la Havane depuis 1784 jusqu'à 1854.*

JOURS.	MOIS.	ANNÉES.	JOURS.	MOIS.	ANNÉES.
8	Mars.....	1784	"	Mars.....	1849
(39 ans d'intervalle).			27	Août.....	1849
3	Mars......	1825	29	Août......	1849
(2 ans d'intervalle).			(1 an d'intervalle).		
29	Avril.....	1828	30	Mars......	1851
(17 ans d'intervalle).			10	Mars......	1852
14	Février...	1846	"	Août......	1852
21	Avril.....	1847	"	Mars.....	1853
14	Juin......	1848	4	Avril.....	1854

(1) *Voyage*, tome IV, page 193.

Ce tableau montre que la première grêle dont j'ai eu connaissance pour la Havane est celle du 8 mars 1784. Cette grêle eut lieu pendant la tempête de *San-Juan de Dios*, et, selon l'almanach, elle serait la plus ancienne qu'on connaisse dans cette ville.

De 1784 à 1825 aucune grêle ne paraît à la Havane pendant un laps de trente-neuf ans. De 1828 à 1846 il y eut dix-sept ans sans grêle; mais, de 1846 à 1854, le météore a lieu annuellement, à l'exception de l'année 1850, avec la particularité de trois cas en 1849, un en mars et deux en août.

Si, par manque de données, on ne peut déduire aucune loi par rapport aux périodes des grêles à la Havane, au moins je puis avoir constaté la répétition du météore dans ces dernières années, principalement depuis l'ouragan de 1846.

III. — *Tableau de la distribution mensuelle des grêles à la Havane, avec la température moyenne pour chaque mois* (1).

MOIS.	CAS.	TEMPÉRAT.	MOIS.	CAS.	TEMPÉRAT.
Janvier.......	0	21°,87	Juillet.......	0	27,47
Février.......	1	23,35	Août.........	3	27,54
Mars.........	6	23,37	Septembre...	0	26,87
Avril........	3	24,79	Octobre......	0	26,03
Mai..........	0	25,54	Novembre....	0	23,96
Juin.........	1	27,22	Décembre....	0	22,65

Il résulte de ce tableau, 1° que pour les 14 cas de grêle indiqués, la plus grande fréquence a lieu en mars, avec une température de 23°,37, et la moindre en février et juin, avec une température moyenne de 23°,35 et 27°,22; 2° qu'avril, dont la température moyenne est presque la moyenne annuelle, donne 3 cas, ainsi qu'août, qui est le mois le plus chaud de l'année; d'où il résulte que le maximum de grêle

(1) Cette moyenne a été déduite par M. Ramon de la Sagra, d'après sept années d'observations qu'il fit à la Havane.

ne tombe pas dans les mois les plus chauds de l'année.

Quant aux circonstances qui accompagnent les grêles, M. de Humboldt a été le premier à indiquer que ce météore s'observe seulement pendant les explosions électriques et les vents du sud-sud-ouest (1), ce qui a parfois lieu. La grêle du 27 avril 1845, qui tomba à *Santiago de las Vegas* (*ojo del Agua*), ne fut ni précédée ni suivie de pluie, d'explosions électriques ou de vents du sud. Ce fut une grêle *à sec*, qui eut lieu immédiatement après un violent coup de vent du nord-est, et dont les grêlons avaient la grosseur d'un petit pois.

Par rapport aux heures dans lesquelles la grêle est tombée à la Havane, c'est entre 1 et 3 heures de l'après-midi, avant ou pendant une pluie abondante.

Grêles à l'intérieur de l'île.

Ayant présenté les grêles qui, à ma connaissance, ont eu lieu seulement à la Havane, leurs distributions annuelle, mensuelle et horaire, je donne à présent les cas qui ont été observés dans différentes localités de l'île, y compris ceux de la Havane.

IV. — *Tableau de la distribution annuelle des grêles qui ont eu lieu dans toute l'île depuis 1784 jusqu'à 1854.*

ANNÉES.	INTERVALLES.	ANNÉES.	INTERVALLES.
1784			
	35 ans d'intervalle.	1846	
1820		1847	
	3 ans d'intervalle.	1848	
1825		1849	
	2 ans d'intervalle.	"	1 an d'intervalle.
1834		1851	
1835	(Ile des Pins).	1852	
	8 ans d'intervalle.	1853	
1844		1854	
1845			

(1) *Essai politique sur l'île de Cuba*, tome I, page 90.

Nous voyons par ce tableau que, de 1784 à 1820, trente-cinq ans s'écoulèrent sans fournir un seul cas de grêle; en 1824, il y eut 2 cas; de 1825 à 1828, il y eut deux ans sans grêle; en 1834, il y eut 2 cas; de 1834 à 1844, dix ans sans grêle, car celle de 1835 appartient à l'île des Pins, située à dix lieues de la côte du sud de Cuba; de 1844 à 1854, la grêle tomba annuellement, à l'exception de 1850.

Est-il bien prouvé que dans ces intervalles de trente-cinq et dix ans il n'y eut pas réellement de la grêle? et s'il y en eut, fut-elle annuelle, comme de 1844 à 1854, ou avec des intervalles plus courts?

C'est un problème météorologique que je pose pour le climat de Cuba, mais qui ne pourra être résolu que lorsque l'on connaîtra pour ces années les cas de grêle qui *durent* avoir eu lieu, chose difficile à obtenir par l'absence d'observations particulières et même de journaux qui en fassent mention à ces époques.

V. — *Tableau du nombre de grêles qui ont eu lieu par année dans toute l'île, de 1784 à 1854.*

ANNÉES.	CAS.	ANNÉES.	CAS.	ANNÉES.	CAS.
1784	1	1844	1	1852	3
1820	1	1845	2	1853	8
1824	2	1846	3	1854	2
1825	1	1847	3	Un cas sans an.	
1828	1	1848	1		
1834	2	1849	9	Total...	44
1835	1	1851	2		

Ce tableau montre que la plus grande abondance de grêles se trouve en 1849, qui en offre 9 cas, et en 1853, 8 cas; en 1846, 1847 et 1852, il y eut 3 cas; en 1824, 1834, 1845, 1851 et 1854, seulement 2 cas; et, dans les autres années, 1 cas par an.

VI. — *Tableau de la distribution mensuelle des grêles qui ont eu lieu dans toute l'île, depuis 1784 jusqu'à 1854.*

MOIS.	CAS.	MOIS.	CAS.	MOIS.	CAS.
Janvier	0	Juin.......	5	Novembre...	0
Février	2	Juillet.....	1	Décembre...	1
Mars	11	Août.......	6	Sans mois...	4
Avril.......	8	Septembre .	0		
Mai.........	5	Octobre....	1	Total....	44

On observe, par ce tableau, 1° que les 40 (1) cas de grêle qui s'y trouvent sont distribués dans presque tous les mois de l'année, excepté janvier, septembre et novembre; que les mois de mars et avril, qui représentent la température moyenne de l'année, sont les plus abondants en grêle, et après viennent août, mai et juin, qui sont des mois les plus chauds de l'année, surtout juin et août; 3° que juillet, qui a une température moyenne entre juin et août, n'a que 1 cas de grêle des 40 qui correspondent à un laps de soixante et dix ans; 4° que mars et avril montrent le maximum des cas de grêle, ainsi que pour ceux de la Havane, déjà mentionnés, et que cette circonstance prouve ce que j'ai entièrement fait remarquer, que la grêle ne tombe pas dans les mois chauds de l'année (2).

(1) Je dis 40 cas, parce que le tableau offre 4 cas de grêle sans indication de mois.

(2) M. Quetelet a également trouvé pour seize années d'observations à Bruxelles (de 1833 à 1848), que le maximum des cas de grêles a lieu aux mois de mars et d'avril (*Sur le climat de la Belgique;* Bruxelles, 1849, tome I, page 30).

Je retrouve aussi cette même coïncidence du maximum des grêles aux mois de mars et d'avril dans un recueil qu'a fait M. Brion sur toutes les grêles tombées à Abbeville, pendant les années de 1833 à 1842. — *Observations pour servir à la météorologie d'Abbeville,* dans les Mémoires de la Société d'Émulation d'Abbeville de 1841 à 1843, page 211.

VII. — *Tableau de la distribution géographique des grêles par départements et localités qui eurent lieu de 1784 à 1854.*

LOCALITÉS.	CAS	LOCALITÉS.	CAS.
Département Occidental.			
Havane	14	Alacranes	1
San Antonio de los Baños	1	La Sabanilla	3
Santiago de las Vegas	1	Matanzas	1
Limones Grandes	1	Cardenas	1
Vuelta Arriba	1	Alquizar	3
Isla de Pinos	1	Total	30
Melena del Sud	1		
Madruga	1		
Département Central.			
Sagua Oriental	3	San Juan de los Remedios	1
Villa-Clara	2	Moron	1
Villa-Clara (au Potrerillo)	1		
Villa-Clara (au Seibado)	1	Total	9
Département Oriental.			
Bayamo	1	Santiago de Cuba (à San Andres)	1
Santiago de Cuba (à Santa Maria)	1	Total	5
Santiago de Cuba (à l'Enramada	2		

On voit, par ce tableau, 1° que le département Occidental présente 30 cas de grêle, le Central 9 cas, et l'Oriental 5; 2° que les grêles s'étendent dans le département Occidental sur une surface comprise entre la Havane au nord, Alacranes au sud, San Antonio Abad de los Baños à l'ouest, et Cardenas à l'est; 3° que la grêle est distribuée dans le département Central entre Sagua oriental au nord, Villa-Clara au sud et à l'ouest, et Moron à l'est; 4° que dans le département Oriental toutes les grêles sont concentrées dans la juridiction de Santiago de Cuba et de Bayamo.

De manière que les endroits plus remarquables dans lesquels aucune grêle ne paraît, sont : 1° de San Antonio Abad de los Baños au cap de San Antonio; 2° dans la grande étendue de la juridiction de Puerto Principe; 3° dans le département Oriental, excepté les juridictions de Santiago de Cuba et de Bayamo. Je n'ai pas de cas non plus pour la plaine de Guïnes.

Des températures minima, de la glace et de la gelée blanche observées à Cuba.

La chute de la neige n'a probablement jamais été observée à Cuba; mais la gelée blanche est assez fréquente. M. de Humboldt dit avec raison qu'en hiver, lorsque le vent du nord souffle pendant plusieurs semaines et qu'il amène l'air froid du Canada, on voit quelquefois, dans l'intérieur de l'île, dans la plaine et à très-peu de distance de la Havane, se former de la glace pendant la nuit. Ce froid accidentel, ajoute-t-il, avait déjà frappé les premiers voyageurs. *En Cuba,* dit Gomara, *algo se siente el frio* (1).

Ensuite il ajoute : « Dans la dernière moitié du mois de décembre 1800, j'ai vu le thermomètre centigrade presque toujours entre 10 et 15 degrés. En janvier il baissa, à la Hacienda del Rio-Blanco, jusqu'à 7°,5. L'eau a été trouvée quelquefois gelée à quelques lignes d'épaisseur dans la campagne, près de la Havane, à une hauteur de 50 toises au-dessus du niveau de l'Océan. Cette observation m'a été communiquée en 1801 par un excellent observateur, M. Robledo; elle a été répétée au mois de décembre 1812, après que d'impétueux vents du nord avaient soufflé presque pendant un mois. »

Dans un autre endroit, M. de Humboldt dit « qu'on a

---

(1) *Hist. de Indias;* fol. XXVII. HUMBOLDT, *Essai politique sur l'île de Cuba,* tome I, page 75.

vu plusieurs fois le thermomètre, à la Havane, baisser au niveau de la mer à + 1°,4, et même à 0 (1). »

M. Moreau de Jonnès annonça à l'Académie des Sciences « que le 7 janvier 1837, se trouvant à bord du brik *le Hussard,* à la mer, devant l'île de Cuba, par 23′ de latitude, il avait vu le thermomètre tomber, par un coup de vent du nord, au-dessous de 12°,5 de la division centigrade.

« Ce froid, ajoute M. Moreau de Jonnès, est extraordinaire, et plus grand que celui que j'ai observé sur les plus hautes montagnes des Antilles (2). »

M. Lavallée, qui a habité le port de *Trinidad,* situé sur la côte sud de l'île, à 90 lieues de la Havane, dit que sur les hautes montagnes, et pendant les nuits froides, le thermomètre baisse jusqu'à zéro. Il cite entre autres cas le 13 janvier 1841 (3).

Les basses températures de 10 à 15 degrés centigrades sont communes dans les montagnes de Cuba. Dans une série d'observations horaires le jour et la nuit que je fis avec M. Figueroa, du 4 au 7 janvier 1851, j'obtins pour la plus basse température 16 degrés à 6 et 7 heures du matin du 6 janvier, et 16°,4 à 7 heures du matin le 7 janvier (4).

L'année 1845 fut remarquable par un grand abaissement de température qui eut lieu dans toute l'île. Dans les quinze premiers jours du mois de février le thermomètre baissa à 14 degrés Réaumur à Santiago de Cuba, port situé à 230 lieues de la Havane, et dans les environs il y eut de la gelée blanche. A Pinar del Rio, ville située à l'extrémité opposée de l'île, le même abaissement de température eut lieu, et sur les montagnes des *Organos* il fit de la gelée blanche. A San Diego de Nuñez, à 22 lieues de

(1) *Essai sur la Géographie des Plantes;* Paris, 1805, page 82.

(2) *Comptes rendus,* tome IV, 1837, page 294.

(3) Ouvrage cité.

(4) *Diario de la Marina;* 18 janvier 1851, Habana.

la Havane, sur la côte du nord, on rapporta que l'huile à éclairage des établissements publics s'était congelée dans les lampes à plusieurs reprises.

Au mois de janvier 1852 on affirma, mais d'une manière assez vague, que l'on avait vu tomber de la neige sur le sommet du *Cuzco*.

En dernier lieu, il paraît que l'hiver de cette année 1855 a été très-rigoureux. Les journaux rapportent qu'il y eut une grande abondance de *gelée blanche,* même aux environs de la Havane, au *Vedado* (1).

Selon M. Pedro Oliver y Bravo, les hivers sont rigoureux à Cienfuegos, ville maritime située sur les côtes du sud, à 64 lieues de la Havane. La grêle et la gelée blanche tombent parfois (2).

« Comme en Europe, il tombe de la neige, dit M. de Humboldt, lorsque dans les plaines la température est de quelques degrés au-dessus du point de la congélation, on doit être doublement surpris que nulle part dans l'île, pas même sur les *Lomas de San Juan,* ou sur les hautes montagnes de la *Trinidad,* on n'ait vu tomber de la neige. On ne connaît, sur le sommet de ces montagnes et de celles del *Cobre,* que la gelée blanche (*escarcha*). On dirait qu'il faut d'autres conditions que celles d'un abaissement rapide de la température dans les hautes régions de l'air pour produire des chutes de neige et de grêlons (3) ».

Quant à la chute des grêlons, j'ai prouvé que le phénomène n'était plus rare, et que de 1844 à 1854 il s'était produit tous les ans; mais il n'en est pas ainsi de la chute de la neige. Cependant, si l'on considère que le climat de Cuba correspond à la *limite extrême* de la zone torride, et qu'une distribution plus inégale de chaleur, comme l'a

---

(1) *Diario de la Marina ;* 4 mars 1855.

(2) *Memoria historica, etc., de Cienfuegos,* page 35.

(3) Ouvrage cité, tome I, page 89.

fait sentir M. de Humboldt, entre les différentes parties de l'année annonce déjà le passage aux climats de la zone tempérée, pourquoi ne pas admettre que, sous un état atmosphérique irrégulier et dans des circonstances favorables, la chute de la neige ne puisse avoir lieu? Il est probable que, lorsque le thermomètre atteint le zéro de la congélation, la chute d'une certaine quantité de neige doit avoir lieu, dans bien des circonstances, sur les plus hautes montagnes de Cuba. Mais comme ces montagnes n'ont pas même été visitées dans les grandes chaleurs, on ignore ce qui se passe dans les grands froids. Je ne doute donc point qu'il ne puisse tomber de la neige en petite quantité sur les hautes montagnes, laquelle se fondrait presque en tombant; mais la chute n'en aurait pas moins lieu.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur les anilides de l'Acide tartrique; par M. A.-E. Arppe (1).

(Mémoire lu devant la Société des Sciences de Finlande à Helsingfors, le 5 février 1854.)

L'acide tartrique forme, comme on sait, avec l'aniline, un sel acide cristallisable. Lorsqu'on chauffe pendant quelque temps ce sel entre 130 et 140 degrés, il brunit en dégageant des vapeurs d'aniline, en même temps qu'il se forme un corps cristallin. A 150 degrés, la masse fond en partie et ne renferme plus d'aniline reconnaissable avec une solution de chlorure de chaux. L'eau bouillante en extrait la tartanile, qu'on purifie par le charbon animal

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XVII, p. 353.

et par plusieurs cristallisations. La masse brune, insoluble dans l'eau, est soumise à l'ébullition avec de l'alcool concentré qui la dissout complétement; par le refroidissement, il se dépose des cristaux fins qu'il est facile d'obtenir incolores, et qui constituent la tartanilide.

1°. La tartanilide, insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'éther, n'est même pas dissoute en quantité notable par l'alcool bouillant. La solution alcoolique bouillante la laisse déposer sous forme d'aiguilles fines et incolores qui s'agrégent par la compression et par la dessiccation en masses feuilletées et nacrées. La tartanilide supporte sans se décomposer une température de 250 degrés; chauffée entre deux verres de montre, elle se sublime un peu au-dessous de son point de fusion, et se décompose dès que ce point est atteint. C'est une substance très-stable, qui résiste à l'action des solutions alcalines bouillantes; l'acide chlorhydrique la dissout difficilement, même à chaud; l'acide nitrique la décompose partiellement; l'acide sulfurique seul la dissout facilement. Sa composition est représentée par la formule

$$C^{32}H^{16}Az^{2}O^{8}.$$

Elle prend naissance, par conséquent, en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{(C^{12}H^{7}Az)^{2}C^{8}H^{6}O^{12}}_{\text{Tartrate d'aniline.}} = \underbrace{C^{32}H^{16}Az^{2}O^{8} + 4HO.}_{\text{Tartanilide.}}$$

2°. *Tartanile.* — La tartanile se dissout avec la plus grande facilité dans l'eau et dans l'alcool; elle se dépose de ses solutions concentrées en une poudre grenue ou en paillettes nacrées. Elle supporte sans se décomposer une température de 200 degrés, la poudre grenue devient cristalline et se sublime en partie; mais, à 230 degrés, elle fond en se décomposant. Elle est sans saveur; mais elle rougit sensiblement le papier de tournesol, même lorsqu'elle est parfaitement pure. Elle se dissout difficilement dans l'éther.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^{20}H^9AzO^8.$$

d'après laquelle elle dériverait du tartrate acide d'aniline par la perte de 4 équivalents d'eau.

3°. Pour obtenir l'*acide tartanilique*, on fait bouillir la tartanile pendant un quart d'heure avec de l'ammoniaque; on chasse l'excès d'ammoniaque par l'évaporation; on ajoute à la solution de l'eau de baryte; on recueille le précipité, on le lave, et on le décompose par l'acide sulfurique. La solution filtrée laisse déposer l'acide tartanilique, soit sous la forme de mamelons, soit en lames cristallines. Après la purification au charbon animal, on l'obtient en lamelles brillantes et incolores. Il fond à 180 degrés en perdant de l'eau et en se décomposant. L'eau et l'alcool le dissolvent facilement. Il est peu soluble dans l'éther.

Le tartanilate d'ammoniaque forme une masse cristalline, efflorescente et très-soluble dans l'eau. Une solution de ce sel ne précipite ni par l'eau de chaux, ni par le chlorure de calcium, ni par le chlorure de barium. La potasse y forme un trouble; l'eau de baryte un précipité abondant, soluble dans le sel ammoniac.

Le *tartanilate de baryte* forme des paillettes cristallines solubles dans l'eau bouillante, et renfermant BaO, $C^{20}H^{10}AzO^9$.

Le tartanilate d'argent est une poudre blanche, un peu soluble dans l'eau, et renfermant AgO, $C^{20}H^{10}AzO^9$.

D'après cela, la composition de l'acide tartanilique lui-même est représentée par la formule

$$C^{20}H^{11}AzO^{10}.$$

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur le Magnétisme terrestre et ses variations; par M. Secchi (1).

Les nombreuses séries d'observations magnétiques régulières qui ont été exécutées pendant les vingt dernières années, soit par les soins de l'*Association magnétique*, dirigée par MM. Gauss et Weber, soit dans les observatoires établis par le gouvernement britannique dans ses diverses colonies, ont permis à M. Secchi de tenter une nouvelle détermination des lois qui régissent les variations diurnes et annuelles des divers éléments magnétiques. On sait que les variations diurnes de la déclinaison étaient seules jusqu'ici connues avec quelque certitude. Dans les nouveaux observatoires, on observe, en outre, les variations d'intensité de la composante horizontale et de la composante verticale du magnétisme terrestre; il est facile d'en conclure les variations de l'inclinaison. C'est surtout dans les travaux des observatoires anglais, récemment publiés par les soins de M. le colonel Sabine, que M. Secchi a trouvé les documents les plus précieux. Nous rapportons ici la liste de ces observatoires, avec l'indication de leurs coordonnées géographiques et des valeurs moyennes de leurs éléments magnétiques principaux.

(1) *Il nuovo Cimento*, tome I, page 60; mars 1855.

NOM DE L'OBSERVATOIRE.	LATITUDE.	LONGITUDE. (Méridien de Greenwich)	DÉCLINAISON	INCLINAISON.
Toronto (Canada).........	45°.39′ N.	79°.21′ O.	1°.27′ O.	+75°.15′ N.
Makerstoun.............	53.34 N.	2.30 O.	25.30 O.	+71.16 N.
Bombay..................	18.53 N.	71.45 E.	"	"
Sainte-Hélène...........	15.36 S.	5.40 O.	22.46 O	—21.37 S.
Le Cap..................	33.36 S.	18.29 E.	29. 7 O.	—53.58 S.
Hobartown (île de Van-Diemen)..............	42.52 S.	147.27 E.	9.57 O.	—70.37 S.

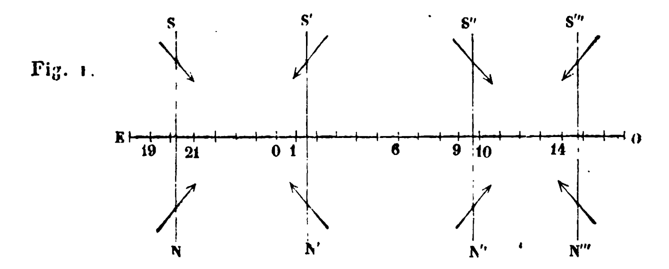
Première loi. — *Les variations de l'aiguille aimantée suivent le temps local.*

On a remarqué depuis longtemps dans les observations que les variations de l'aiguille aimantée suivent la marche du soleil, et n'ont, par conséquent, de rapport qu'avec le temps solaire vrai du lieu de l'observation. Les observations modernes montrent qu'il en est de même dans toute l'étendue du globe terrestre. Cela est du moins tout à fait évident pour les variations qu'on pourrait appeler les *variations ordinaires* de l'aiguille. Il y a seulement quelque différence dans les divers observatoires entre les heures vraies des maxima et des minima. Les perturbations *extraordinaires*, les *orages magnétiques* de M. Arago ont semblé devoir être simultanés et sans aucun rapport avec le temps local, tant qu'on n'a connu que les observations de cinq ou six villes européennes fort peu éloignées les unes des autres. En discutant l'ensemble des nouvelles observations, M. Secchi croit avoir reconnu que ces perturbations extraordinaires sont aussi en rapport avec le temps local, et, par exemple, qu'elles sont surtout fréquentes vers 9 heures du soir et vers 7 heures du matin.

Deuxième loi. — *Le pôle magnétique de l'aiguille qui est le moins éloigné du soleil, fait une double excursion diurne, de la manière suivante : son plus grand écart*

occidental a lieu quatre à cinq heures avant le passage du soleil au méridien astronomique ; il marche ensuite vers l'orient avec une vitesse croissante, qui atteint son maximum à l'instant où le soleil traverse le méridien magnétique ; une ou deux heures après a lieu la plus grande excursion orientale. Le pôle revient ensuite vers l'occident jusqu'au coucher du soleil. Pendant la nuit, le soleil passant au méridien inférieur, la même oscillation se répète, mais dans une moindre amplitude. Les heures limites varient avec les saisons, avancent généralement en été et retardent en hiver. Les amplitudes des excursions sont à peu près dans le rapport des arcs parcourus par le soleil le jour et la nuit.

La figure ci-contre éclaircira l'énoncé de cette loi. Sur la ligne EO, dirigée de l'est à l'ouest, sont indiquées les



heures de la journée, o étant l'heure du midi vrai. Au-dessus et au-dessous de cette ligne, sont indiquées les positions de l'aiguille aimantée à diverses heures en un lieu de l'hémisphère austral et en un lieu de l'hémisphère boréal. Dans les lieux voisins de l'équateur, où le soleil passe deux fois par an au zénith, les variations de l'aiguille changent de sens suivant que le soleil se trouve dans l'hémisphère boréal ou dans l'hémisphère austral. Il est digne de remarque que ce changement de sens n'ait pas lieu à l'instant où le soleil passe au zénith du lieu d'observation, mais à l'instant où il traverse l'équateur.

On peut déduire de cette seconde loi quelques conséquences intéressantes.

1°. Chaque pôle de l'aiguille se comporte dans un hémisphère du globe terrestre exactement comme l'autre pôle dans l'hémisphère opposé.

2°. Les heures limites qui dépendent du passage du soleil par le méridien magnétique doivent évidemment varier avec la déclinaison du soleil, et par suite n'être pas les mêmes aux diverses époques de l'année.

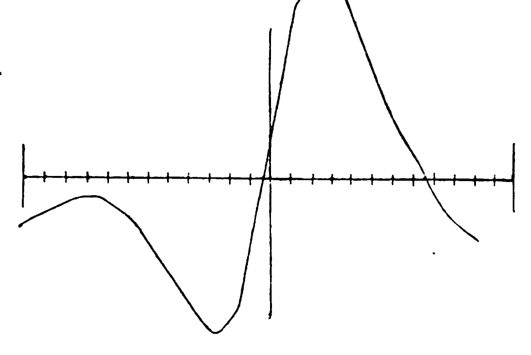
3°. En deux lieux du même hémisphère ou d'hémisphères différents, où la déclinaison magnétique sera différente, les heures limites seront aussi différentes.

4°. Si l'on construit à la manière ordinaire la courbe des variations diurnes moyennes de la déclinaison en un lieu donné, en prenant pour abscisses les heures et pour ordonnées les écarts de l'aiguille par rapport au méridien magnétique, la forme de ces courbes démontre avec évidence que les variations dont il s'agit suivent une période semi-diurne, à l'inverse de la plupart des variations météorologiques, dont la période est diurne. On reconnaît toujours, en effet, dans ces courbes deux maxima et deux minima; seulement, comme l'amplitude des oscillations dans les deux périodes n'est pas la même, on a généralement rapporté les phénomènes à une période de vingt-quatre heures, et l'on a cru qu'il n'y avait chaque jour qu'un seul maximum et un seul minimum.

Nous reproduisons ici les figures de quatre de ces courbes.

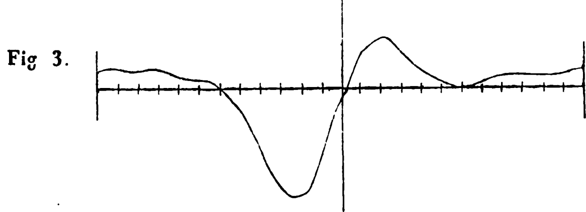
Hobartown. Courbe moyenne.

Fig. 2.



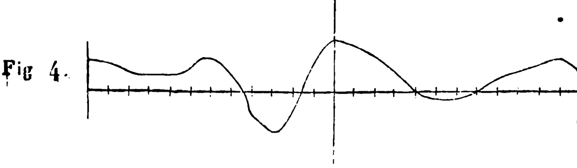
Le Cap. Courbe moyenne.

Fig 3.

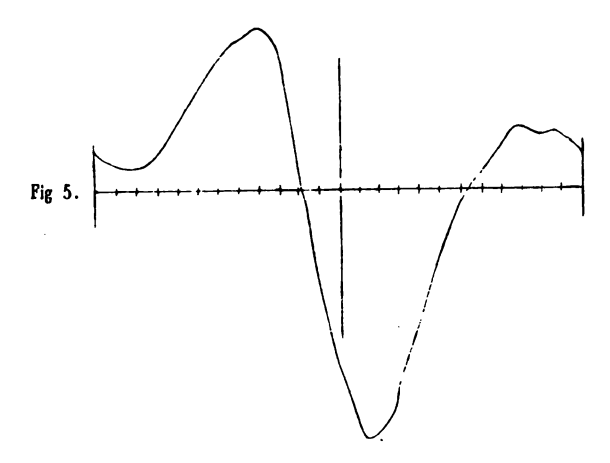


Sainte-Hélène. Courbe moyenne.

Fig 4.



Toronto. Courbe moyenne.



La comparaison de la courbe de Hobartown et de la courbe de Toronto montre l'opposition des variations diurnes dans les deux hémisphères.

5°. Les perturbations extraordinaires semblent suivre me période de vingt-quatre heures. Toutes celles du matin endent à diminuer l'amplitude de l'excursion diurne; outes celles du soir tendent à l'augmenter.

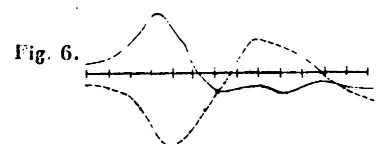
6°. Les perturbations extraordinaires agissent en sens ontraire dans les deux hémisphères.

TROISIÈME LOI. — *La variation diurne de la décli-aison de l'aiguille aimantée est la somme de deux varia-ons distinctes, dont l'une dépend seulement de l'angle oraire, et l'autre de la déclinaison du soleil. Ces deux cillations produisent, en se superposant, tous les phéno-ènes des variations diurnes et des variations annuelles.*

L'observation journalière ne peut donner que la com-naison des effets de l'angle horaire et de la déclinaison du leil. Pour séparer les effets de ces deux causes, il suffit de nstruire les courbes qui se rapportent à des déclinaisons posées du soleil. Dans les régions équatoriales, ces

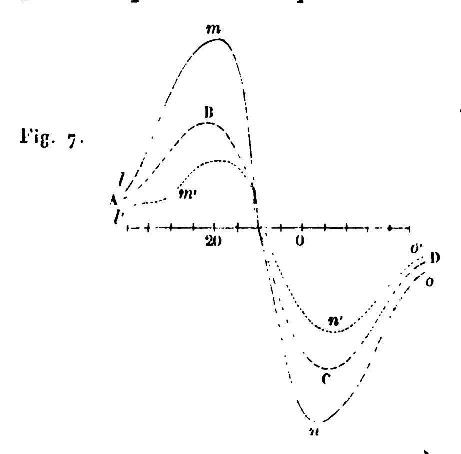
courbes présentent leurs inflexions en sens opposés, de manière que l'influence de la déclinaison du soleil est tout à fait manifeste. On en peut juger par la figure suivante, où la ligne pleine représente la courbe de la variation diurne moyenne de la déclinaison pendant l'été à Sainte-Hélène, et la ligne ponctuée représente la courbe de l'hiver. Dans les régions

De mai à août.



De novembre à février.

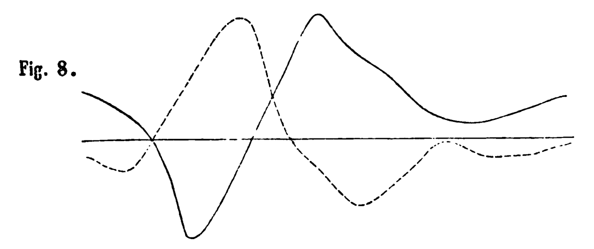
tempérées, l'effet de la déclinaison du soleil est moins facile à discerner. A Toronto par exemple, les phénomènes de l'été sont représentés par la courbe pleine *lmno* de la figure suivante, et les phénomènes de l'hiver par la courbe ponctuée *l'm'n'o'*, la courbe interrompue ABCD représentant d'ailleurs la courbe moyenne de l'année entière. Il n'y a pas d'opposition évidente entre les courbes *lmno* et *l'm'n'o'*; mais si l'on construit deux nouvelles courbes, en prenant pour ordonnées les différences des ordonnées des courbes précé-



dentes et de la courbe moyenne ABCD, on obtient deux lignes dans lesquelles l'opposition de l'été et de l'hiver est parfaitement manifeste.

Toronto. Solstice d'hiver.

Fig. 8.



Solstice d'été.

Cette loi, comme la précédente, donne lieu à un certain nombre de remarques :

1°. On peut faire pour tous les mois de l'année les constructions qui ont conduit aux courbes de la dernière figure. On obtient ainsi des courbes qui présentent des configurations opposées pendant les mois correspondants du semestre d'été et du semestre d'hiver ; le changement se fait d'une manière très-brusque, au voisinage des équinoxes.

2°. Il ne paraît pas y avoir de relation directe entre ces courbes et les variations annuelles de la température. On peut dire seulement que, dans les deux hémisphères, c'est au mois d'août que les courbes offrent leur plus grande excursion.

3°. Les perturbations extraordinaires paraissent les plus considérables au voisinage des équinoxes ; elles sont plus faibles en hiver, plus faibles encore en été.

Les variations de l'intensité magnétique horizontale sont soumises à la loi suivante.

Loi générale. — *L'intensité magnétique horizontale est sujette à une variation qu'on peut regarder comme la somme de deux variations élémentaires, dont l'une est à période diurne, l'autre à période semi-diurne. L'ampli-*

tude de la variation à période semi-diurne dépend de la latitude géographique, et est nulle à l'équateur. Les phases successives de la variation totale dépendent d'ailleurs de la distance angulaire du soleil au méridien magnétique.

La composante verticale de l'intensité magnétique est également soumise, dans ses variations, à une loi très-simple.

Loi générale. — *Les variations de la composante verticale ont les mêmes périodes que les variations de la composante horizontale; mais les maxima de l'une correspondent aux minima de l'autre, et réciproquement.*

M. Secchi remarque que les variations de la composante verticale présentent quelques irrégularités qui ne se rencontrent pas dans les variations de la composante horizontale; cette circonstance paraît résulter de l'imperfection du procédé par lequel on mesure la composante verticale.

En combinant les deux lois précédentes, on trouve la loi des variations de l'inclinaison.

Loi générale. — *Les variations diurnes de l'inclinaison suivent une loi analogue à celle des variations diurnes de la déclinaison; mais elles sont en avance de trois heures sur ces dernières.*

Les lois des variations de l'intensité totale sont moins faciles à reconnaître, faute d'observations suffisantes, surtout au voisinage de l'équateur. On peut cependant reconnaître dans ces variations deux maxima et deux minima diurnes. En hiver, l'intensité totale semble plus grande qu'en été. D'ailleurs les circonstances locales paraissent exercer une très-grande influence.

On peut résumer toutes les lois précédentes dans l'énoncé suivant :

Toutes les variations magnétiques dépendent du soleil. Dans les latitudes moyennes elles ont toutes une période de

douze heures; mais, comme l'interposition du globe terrestre entre le soleil et l'aiguille aimantée diminue l'amplitude de l'oscillation nocturne, la marche des phénomènes semble indiquer l'existence simultanée de deux périodes, l'une de vingt-quatre et l'autre de douze heures. La latitude géographique influe naturellement sur les phénomènes, et à l'équateur quelques variations ne montrent plus qu'une période simple de douze heures, la période de vingt-quatre heures ayant disparu.

Il paraît difficile d'expliquer l'existence d'une période de douze heures par la considération des variations de la température terrestre. On peut, au contraire, en trouver l'origine dans l'hypothèse qui fait du soleil un aimant d'une grande puissance, agissant par influence sur le globe terrestre. Il est visible que, dans cette hypothèse, les phénomènes doivent dépendre principalement de la distance du soleil au méridien du lieu de l'observation, et comme le soleil traverse deux fois par jour ce méridien, il est évident que la période principale des variations magnétiques ne doit pas être de vingt-quatre, mais de douze heures. D'ailleurs l'influence du soleil doit être plus grande lors de son passage au méridien supérieur que lors de son passage au méridien inférieur; de là la période secondaire de vingt-quatre heures.

Il serait difficile de développer avec quelque rigueur les conséquences de cette hypothèse. M. Secchi a inséré dans son Mémoire quelques calculs sur ce sujet, mais il en reconnaît lui-même l'insuffisance, et nous croyons pour cette raison inutile de les reproduire.

DATES.	TEMPÉRATURE.	1 LITRE d'eau a donné :
19 janvier..	Temps froid depuis plusieurs jours ; le thermomètre marque — 10 degrés ; la rivière charrie beaucoup. Eau prise au large, en amont, à la hauteur du pont de Bercy..................	gr 0,301
19 janvier..	Eau prise en aval, après sa traversée dans Paris, à peu de distance du pont de la Concorde....	0,276
23 janvier..	Dégel et fonte des neiges. Eau prise aux environs du Pont-Neuf...........................	0,363
6 février..	Grande crue. Eau prise au même endroit.......	0,200
20 février..	Nouvelle gelée. Temps neigeux. Eau prise au même endroit...........................	0,217
1er mars..	Temps doux. Eau prise au même endroit. ...	0,180
28 mars. ..	Forte crue. Eau prise au même endroit........	0,150
11 avril....	Temps doux depuis longtemps. Eau prise en amont, au pont de Bercy..................	0,225
11 avril....	Eau prise en aval, au pont de la Concorde.....	0,210

Au poids de ces matières fixes il faudrait ajouter celui des matières organiques dont je n'ai pas tenu compte; ces dernières étaient quelquefois en proportion notable et donnaient au résidu desséché une odeur fétide.

Les résultats qui précèdent s'accordent avec ceux qui ont été obtenus, à diverses époques, par les chimistes qui ont déterminé la composition de l'eau de la Seine. Néanmoins cette composition présente, comme on voit, des variations importantes, lorsqu'on cherche à l'établir par des analyses faites à des intervalles rapprochés.

De nouvelles et plus nombreuses expériences sont nécessaires pour fixer la composition moyenne de cette eau et pour remonter aux causes des variations que je viens de signaler. On remarquera que l'eau prise en amont, c'est-à-dire à la sortie de Paris, a laissé un résidu salin un peu moins considérable que l'eau prise le même jour en aval. Ce résultat s'est présenté deux fois, le 19 janvier et le 11 avril; MM. Vauquelin et Bouchardat avaient obtenu à peu

près les mêmes nombres pour l'eau de la Seine qui entre dans Paris et pour celle qui en sort : mais, d'après MM. Boutron et Henry, l'eau qui traverse la ville irait en se chargeant de matières salines à mesure qu'elle y pénètre davantage ; ainsi l'eau prise par eux au pont d'Ivry leur a donné $0^{gr},181$ de résidu (1) ; celle prise au pont Notre-Dame, $0^{gr},259$; l'eau prise au Gros-Caillou, $0^{gr},333$; enfin, celle prise à Chaillot, $0^{gr},338$. Ces résultats sont vraisemblables assurément, et je suis loin d'en contester l'exactitude. Néanmoins, le désaccord qu'ils présentent avec ceux de MM. Vauquelin et Bouchardat et avec les miens montre que la question exige de nouvelles études beaucoup plus multipliées que celles qui ont été faites jusqu'à ce jour.

J'arrive à l'objet principal de ce travail. Les chimistes qui se sont occupés de l'analyse des eaux ont, pour la plupart, considéré la connaissance exacte du volume et de la nature des gaz qu'elles tiennent en dissolution comme étant d'une importance tout à fait secondaire. En ce qui concerne les gaz empruntés à l'air atmosphérique, l'oxygène et l'azote, cette détermination offre, en effet, peu d'intérêt : on sait que les eaux ordinaires sont saturées de ces deux gaz. Conformément à la loi de Dalton et Henry, le volume de ces gaz ramené à la pression du gaz extérieur et à la température de 0 degré, est dans un rapport constant avec le volume du liquide, et ce rapport, variable avec la température, n'est autre que le *coefficient d'absorption*.

En 1805, avant la découverte de cette loi dont l'exactitude relative a été récemment vérifiée par M. Bunsen, MM. de Humboldt et Gay-Lussac avaient fixé, dans leur grand travail sur les procédés eudiométriques, les rapports dans lesquels se trouvent l'oxygène et l'azote dans l'air que

---

(1) J'ai calculé que dans ces résidus la chaux est à l'état de carbonate neutre. MM. Boutron et Henry les ont rétablis dans leurs analyses à l'état de bicarbonate.

DATES.	TEMPÉRATURE.
19 janvier..	Temps froid depuis plusieurs j… mètre marque — 10 degrés… beaucoup. Eau prise au… hauteur du pont de Ber…
19 janvier..	Eau prise en aval, apr… à peu de distance d…
23 janvier..	Dégel et fonte des n… du Pont-Neuf…
6 février..	Grande crue. Ea…
20 février..	Nouvelle gelée… même endr…
1er mars..	Temps doux…
28 mars. ..	Forte crue…
11 avril....	Temps… amer…
11 avril....	Eau p…

la loi
tous l…
…olution de
de détermi-
les
existe dans
…naître son origine.
…air atmosphérique ne
ce gaz très-petite et à peu
…dmettre que tout l'acide car-
…eaux tire son origine de l'air.
…ne auxquels il se trouve associé.
…onnait l'appareil qu'on emploie pour
…eau. C'est un grand ballon en verre d'une
Au poids …e, qu'on remplit exactement de l'eau qu'on
des matièr …ier, et auquel s'adapte un tube également plein
dernière …eau qu'on engage sous une éprouvette remplie de
naient … En chauffant le ballon jusqu'à ce que l'eau soit
Le… pleine ébullition, on en dégage les gaz qui y sont dissous,
été … et qui sont recueillis et mesurés dans cette éprouvette.
dé… Cet appareil classique, qui nous a été transmis par la tradition, mais qu'il faut, je crois, attribuer à Priestley, donne des résultats assez satisfaisants lorsqu'il s'agit de déterminer les rapports dans lesquels se trouvent l'oxygène et l'azote qui sont dissous dans l'eau. Mais en ce qui concerne l'acide carbonique qui accompagne ce gaz, il est tout à fait défectueux. Tous ceux qui s'en servent remarquent, en effet, que l'eau qui passe dans l'éprouvette, soit par la dilatation que le liquide éprouve d'abord, soit par l'ébullition qui termine l'expérience, se trouve en quantité suffisante pour redissoudre en tout ou en partie l'acide carbonique qui s'est dégagé.

On a essayé quelquefois de corriger les imperfections de cet appareil en ajoutant au gaz qu'on mesure un volume d'acide carbonique égal au volume de l'eau qui passe dans l'éprouvette et qu'on suppose, par conséquent, en être saturée : mais cette correction est très-incertaine ; le volume de cette eau est, en effet, variable ; il est souvent plus considérable que celui des gaz, surtout quand l'expérience est bien faite, c'est-à-dire quand l'ébullition de l'eau est continuée pendant longtemps. De plus, les coefficients d'absorption de l'acide carbonique varient presque du simple au double, d'après M. Bunsen, dans des limites de température assez resserrées, entre 0 degré et 20 degrés.

L'emploi de l'huile qu'on introduit dans l'éprouvette pour éviter le contact du gaz avec l'eau ne donne pas des résultats beaucoup meilleurs, car l'acide carbonique se dissout en traversant l'eau, et l'huile elle-même, d'après les expériences de M. de Saussure, en absorbe une quantité très-notable.

On obtient, à la vérité, des résultats plus exacts en faisant bouillir l'eau jusqu'à ce que celle qui a passé dans l'éprouvette entre elle-même en pleine ébullition ; la vapeur qui se produit et qui remplit l'éprouvette en chasse l'eau qui accompagnait les gaz qu'on a recueillis : comme cette eau est elle-même à une température très-voisine de celle de l'ébullition, son pouvoir dissolvant sur les gaz doit être à peu près nul. Ce procédé, dont je m'étais d'abord servi, sur les indications de M. Bouis, et que M. Deville m'a dit avoir employé en 1846 dans ses études sur les eaux, donne l'acide carbonique assez exactement, mais il est d'une exécution longue et assez difficile.

Dans le but d'arriver à une détermination plus précise de ce gaz, j'ai cherché à modifier l'appareil ordinaire, tout en lui conservant le caractère de simplicité qui a fait jusqu'à présent son seul mérite. Je me sers d'une fiole à médecine jaugée, d'une capacité de 400 à 800 centimètres cubes seulement, que je remplis exactement, ainsi que le tube à

dégagement, de l'eau que je veux analyser. Ce tube est adapté au ballon au moyen d'un bon bouchon, garni, pour plus de sûreté, d'une coiffe en caoutchouc.

L'appareil étant complétement exempt d'air, on fait encore à frottement, sur l'extrémité recourbée du tube de verre, un bout de tuyau en caoutchouc destiné à pénétrer dans l'intérieur de l'éprouvette et à s'y maintenir à une certaine hauteur. Le diamètre de ce tuyau est, par conséquent, à peu près égal à celui du tube, et sa longueur permet d'absorber à un moment donné, toute l'eau qui se dégagera dans l'éprouvette, en y laissant les gaz qu'on veut recueillir. Cette éprouvette est graduée et d'une capacité de 100 à 150 centimètres cubes. Comme on connaît d'avance approximativement le volume des gaz que l'ébullition de l'eau doit fournir, on règle la longueur du tube en caoutchouc d'après ce volume présumé; l'appareil offre d'ailleurs une certaine mobilité qui permet à cet appendice flexible de monter ou de descendre à volonté dans l'intérieur de l'éprouvette à mercure.

Pour commencer l'opération, on chauffe le matras plein d'eau, le tube à gaz muni de son appendice en caoutchouc n'étant pas encore engagé dans la cuve à mercure; par la dilatation, une certaine quantité d'eau s'écoule; on la recueille dans un verre et on soustrait le volume qu'elle représente de celui du liquide total qu'on a mesuré. Peu de temps avant que l'eau commence à fournir les gaz qu'elle contient, on engage le tube à dégagement sous l'éprouvette remplie de mercure; celle-ci repose alors sur la tablette de la cuve, qui doit être de petite dimension, afin que le métal puisse s'échauffer assez rapidement. L'eau entrant en ébullition, et l'éprouvette étant presque remplie par les gaz et par l'eau qui se sont dégagés, on écarte momentanément la source de chaleur. Le vide qui se fait dans le matras par la condensation de la vapeur amène promptement l'absorption de l'eau qui se trouve dans l'éprouvette, et qui rentre dans le matras; cette absorption étant faite, on chauffe de nouveau. Il se dégage une certaine quantité de gaz qui s'ajoute à

celle que la cloche graduée renferme déjà. En cessant de chauffer, lorsque cette cloche est presque remplie de gaz et d'eau, on produit une seconde absorption. On répète cette opération trois ou quatre fois, jusqu'à ce que le volume des gaz reste stationnaire. Enfin, l'eau qui se trouve dans l'éprouvette étant elle-même très-chaude, on l'absorbe une dernière fois par le même moyen, aussi exactement que possible. Je n'ai pas besoin de faire remarquer que le vide qui se produit rend ces opérations très-rapides.

En définitive, les gaz qui étaient primitivement en dissolution dans l'eau se trouvent dans l'éprouvette à mercure avec une très-petite quantité d'eau, dont le pouvoir absorbant se trouve encore diminué par la présence de quelques gros fragments de sel marin pur et fondu qu'on a introduits dans l'éprouvette à la fin de l'opération. On mesure ces gaz dans la cloche, et on détermine la proportion d'acide carbonique en absorbant ce gaz au moyen de la potasse. On fait alors passer dans un tube gradué plus étroit l'azote et l'oxygène qui restent, et on en fait la séparation par les procédés ordinaires. L'emploi de l'acide pyrogallique rend cette analyse très-prompte et très-sûre.

J'ai cherché à apprécier la valeur de ce procédé au moyen de quelques essais synthétiques.

Dans de l'eau préalablement privée d'air j'ai introduit une quantité de carbonate de soude pur et fondu, très-petite, à peu près équivalente à celle du carbonate de chaux qui se trouve habituellement dissous dans les eaux ordinaires. En soumettant cette eau à l'ébullition, après y avoir ajouté un fragment d'acide tartrique, et en suivant la marche que j'ai indiquée, j'ai obtenu, à 15 ou 20 pour 100 près, en moins, la quantité d'acide gazeux que devait donner ce sel de soude. Cette approximation n'est pas encore très-grande, à la vérité, mais j'opérais dans des circonstances défavorables, ayant à recueillir de l'acide carbonique pur, tandis

que celui qui se dégage de l'eau est mêlé avec d'autres gaz qui retardent sa dissolution. Je suis néanmoins disposé à croire que l'ébullition de l'eau, quelque prolongée qu'elle soit, est insuffisante pour chasser les dernières portions d'un gaz très-soluble comme l'acide carbonique, qu'elle tient en dissolution, peut-être même en combinaison. Mais, pour arriver à des résultats d'une plus grande exactitude, il faudrait employer des appareils beaucoup plus compliqués. Je considère cette approximation comme suffisante pour la plupart des études qu'on peut faire actuellement sur la composition des gaz qui sont en dissolution dans l'eau.

En employant cet appareil pour déterminer le volume et la proportion des gaz que l'eau de la Seine tient en dissolution, j'ai été surpris d'y trouver une quantité d'acide carbonique beaucoup plus considérable que celle qu'on suppose y exister.

Ainsi l'eau recueillie le 19 janvier a donné, par litre, $54^{cc},1$ de gaz, composés de :

	cc
Acide carbonique........	22,6
Azote.................	21,4
Oxygène...............	10,1

Ce mélange gazeux contenait, par conséquent, 41,7 pour 100 d'acide carbonique.

Abstraction faite de cet acide, 100 d'air de cette eau renfermaient, comme à l'ordinaire :

Azote.................	68,0
Oxygène...............	32,0
	100,0

Comme cette eau avait été recueillie par un temps très-froid, je supposai d'abord que la composition de ce mélange gazeux était exceptionnelle ; je me fis sans peine une théorie pour expliquer cette particularité, supposant qu'au moment de la congélation partielle de l'eau, celle qui rest

liquide doit recevoir une partie des gaz de l'eau qui se congèle. Parmi ces gaz, l'azote et l'oxygène, dont l'eau est déjà saturée, ne font que traverser le liquide pour se dégager dans l'atmosphère, tandis que l'acide carbonique peut rester en dissolution et s'ajouter à celui que l'eau renferme déjà. Je supposai donc que pendant la gelée l'eau contient proportionnellement beaucoup plus d'acide carbonique que dans les temps ordinaires.

Mais il n'en est point ainsi : la composition de ce mélange gazeux n'a rien d'anormal; c'est celle de l'air qui se trouve habituellement en dissolution dans la plupart des eaux courantes. L'expérience démontre ce fait pour l'eau de la Seine, et, à son défaut, le raisonnement conduit à le généraliser pour la plupart des eaux douces ordinaires et même, comme je l'établirai plus loin, pour l'eau des mers. Si cette composition des gaz de l'eau a été généralement méconnue, il faut s'en prendre à l'imperfection bien connue du procédé d'analyse ordinaire; c'est à elle qu'on doit attribuer la négligence qu'on a mise jusqu'à ce jour à tenir compte de la quantité d'acide carbonique que toutes les eaux tiennent en dissolution.

J'ai déterminé cette quantité, en ce qui concerne l'eau de la Seine pendant ces derniers mois. Voici les résultats :

Cent parties du mélange gazeux contenaient en acide carbonique :

28 janv.	16 fév.	20 fév.	24 mars.	28 mars.	11 avril.	18 mai.
53,6	54,6	42,8	40,0	30,0	43,3	40,0

L'azote et l'oxygène complémentaires se trouvaient toujours dans les proportions connues. Comme ces nombres représentent un minimum, je crois qu'on peut admettre que l'acide carbonique entre pour moitié environ dans le volume des gaz qui sont dissous dans l'eau de la Seine, et probablement dans l'eau de tous les fleuves et de toutes les rivières. J'ajouterai que, quoique ces proportions diffèrent

beaucoup de celles qui ont été admises à la suite des analyses faites par la plupart des chimistes qui se sont occupés de ces questions, elles s'accordent néanmoins avec celles qui ont été obtenues par MM. Thenard et Colin pour l'eau de la Seine, par M. H. Deville pour la même eau et pour celle de plusieurs autres fleuves, et par M. Dupasquier pour l'eau du Rhône. Ces analyses, à la vérité, ont été faites une seule fois et sur un seul échantillon d'eau, et leurs résultats, en ce qui concerne l'acide carbonique, n'ont pas suffisamment attiré l'attention.

J'ai dit qu'à défaut de l'expérience directe le raisonnement conduisait à admettre que presque toutes les eaux des rivières contiennent, comme l'eau de la Seine, au moins 20 à 30 centimètres cubes d'acide carbonique par litre. Il suffit, en effet, de jeter les yeux sur les analyses si nombreuses qui ont été faites sur les eaux, pour voir que presque tous les résidus laissés par leur évaporation sont formés en très-grande partie de carbonate de chaux et de magnésie. La plupart de ces résidus contiennent 50 à 80 pour 100 de ces sels; or la présence de ces carbonates terreux suppose celle d'une quantité d'acide carbonique au moins égale à la quantité de cet acide qu'ils contiennent déjà : l'eau de la Seine, par exemple, contient $0^{gr},100$ à $0^{gr},150$ de carbonate de chaux par litre. Cette quantité exige, par conséquent, pour rester en dissolution dans l'eau, 23 à 33 centimètres cubes d'acide carbonique, l'eau étant à la température de 15 degrés.

A la vérité, le carbonate de chaux est lui-même un peu soluble dans l'eau. M. Fresenius, qui a déterminé cette solubilité dans l'eau bouillante, a trouvé qu'il fallait 8 834 parties d'eau pour dissoudre une partie de ce sel, soit $0^{gr},113$ pour 1 litre d'eau. J'ai fait cette même détermination en me plaçant dans des conditions plus normales, à mon point de vue, c'est-à-dire en prenant l'eau à la température ordinaire : cette eau avait été préalablement privée autant que possible des gaz qu'elle pouvait contenir,

au moyen d'une ébullition prolongée : en employant le marbre en poudre ou le carbonate de chaux fait artificiellement, j'ai trouvé qu'il fallait 50 000 parties d'eau pour en dissoudre une partie, soit 0gr,020 pour 1 litre d'eau. En soustrayant cette quantité de celles qui sont indiquées ci-dessus, on voit que l'eau contiendrait encore 18 à 28 centimètres cubes d'acide carbonique au moins pour maintenir à l'état soluble tout le carbonate de chaux qui s'y trouve. Je ne parle pas du carbonate de magnésie, dont la proportion est ordinairement très-petite.

Si ces observations sont exactes, si l'expérience démontre qu'en effet toutes les eaux courantes tiennent en dissolution une quantité d'acide carbonique beaucoup plus considérable que celle qu'on supposait y exister, les conséquences qu'on doit tirer de ce fait, au point de vue de la physique du globe, de la géologie, de l'agriculture, méritent assurément de fixer toute notre attention. Cet acide carbonique, qui, sous forme de gaz, représente 2 à 3 pour 100 du volume de l'eau, a-t-il existé d'abord dans l'air atmosphérique, ou plutôt n'y existerait-il pas si l'eau n'intervenait pour l'absorber, pour le dissoudre? S'il en est ainsi, il faut attribuer à l'eau un rôle nouveau : on doit lui concéder une part importante dans la dépuration de notre atmosphère, dans le maintien des proportions dans lesquelles se trouvent les éléments gazeux qui le constituent.

On admet généralement que cette dépuration est dévolue aux végétaux; leurs parties vertes ont pour mission de décomposer l'acide carbonique dont ils conservent le carbone en même temps qu'ils restituent à l'air l'oxygène qui provient de cette décomposition. De là une certaine pondération résultant de l'existence simultanée du règne végétal et du règne animal, le second répandant dans l'atmosphère, par l'acte de la respiration, l'acide carbonique qui sert de nourriture au premier. Au moyen de cette solidarité et par suite de l'existence d'une certaine quantité de carbone en

circulation perpétuelle dans le monde organisé, celui-ci, soumis à des lois périodiques de vie et de mort, assure à l'air atmosphérique une composition à peu près constante, et maintient dans une juste mesure la proportion d'acide carbonique que nous y rencontrons. Sans émettre le plus léger doute sur ces grandes harmonies naturelles, me serait-il permis de faire remarquer qu'au point de vue de la composition de notre atmosphère, et à ce point de vue seulement, le rôle qu'on attribue au monde organisé est peut-être un peu trop exclusif? Assurément, si le règne animal avait seul le privilége de produire de l'acide carbonique, on comprendrait cet équilibre permanent entre la quantité qui se produit et celle qui se décompose. Mais il n'en est pas ainsi. Les volcans éteints et en activité répandent incessamment dans l'atmosphère une immense quantité d'acide carbonique d'une origine qu'on peut appeler minérale, et augmentent ainsi chaque jour la masse du gaz qui préside à la formation du règne organique.

Tous les récits des voyageurs et des naturalistes s'accordent sur ce point. M. de Humboldt signale, dans son *Cosmos,* l'abondance des émanations d'acide carbonique qui se produisent dans diverses contrées, « dans lesquelles elles apparaissent, dit-il, comme un dernier effort de l'activité volcanique. » M. Boussingault a analysé, en 1827, les gaz qui se dégagent des volcans de l'équateur; ces gaz contiennent jusqu'à 95 pour 100 d'acide carbonique. M. Bunsen est arrivé tout récemment à des résultats analogues en examinant les produits gazeux qui se dégagent des terrains volcaniques de l'Islande, des eaux thermales d'Aix-la-Chapelle, de l'eau sulfureuse de Nenndorf, etc. Je ne parle pas de l'acide carbonique résultant de l'emploi de la houille et des autres combustibles minéraux dont l'extraction, qui présente chaque année une augmentation si rapide, dépasse aujourd'hui 550 millions de quintaux métriques par an, pour l'Europe seulement. Or j'ai calculé qu'en supposant dans ces com-

bustibles 80 pour 100 de carbone en moyenne, leur emploi répand dans l'air environ 80 milliards de mètres cubes d'acide carbonique. Cette masse de gaz est égale à celle qui serait produite annuellement par la respiration de 509 millions d'individus, brûlant chacun, en moyenne, 10 grammes de carbone par heure. C'est plus que le double de la population de l'Europe. Ces quantités, si considérables qu'elles nous paraissent, ne sont rien, sans doute, eu égard à l'immensité de notre atmosphère.

Cette abondante production d'acide carbonique, s'ajoutant à celle qui provient de la respiration des animaux, de celle des plantes dans l'obscurité et de la décomposition finale de tous les êtres organisés, ne conduit-elle pas à penser que la masse totale de ce corps se trouve probablement en grand excès par rapport à la quantité dont les végétaux font emploi? Néanmoins l'acide carbonique ne se trouve qu'en très-petite quantité dans l'air atmosphérique et en quantité à peu près constante; les expériences M. Th. de Saussure, de M. Thenard, de MM. Boussingault et Lewy ont établi que l'air ambiant en renferme 2 à 4 dix-millièmes de son volume. L'eau n'a-t-elle pas une part importante dans le maintien de cette stabilité qui existe dans les proportions des éléments constitutifs de notre atmosphère? Examinons si la composition des eaux de diverse nature donne à cette hypothèse quelque vraisemblance.

En ce qui concerne l'eau pluviale, je ne connais aucune recherche directe ayant pour objet d'établir la nature et la proportion des gaz qui s'y trouvent en dissolution. C'est une lacune à combler. Mais M. Bunsen, qui a publié récemment un important travail sur la loi de Dalton et de Henry concernant l'absorption des gaz par les liquides, a établi que, conformément à cette loi et aux coefficients d'absorption de l'oxygène, de l'azote et de l'acide carbonique qu'il a déterminés avec un grand soin et par des méthodes nouvelles, 100 parties de l'air dissous dans l'eau de pluie

doivent contenir 2,92 d'acide carbonique à 0 degré, 2,46 à 10 degrés, 2,14 à 20 degrés.

D'après M. Bunsen, malgré cette richesse relative en acide carbonique, l'eau de pluie qui tombe annuellement sur une plante serait trop peu considérable pour lui apporter une quantité d'acide carbonique de quelque importance. Il m'est impossible de partager cette opinion, car, en arrivant sur le sol et en y pénétrant, l'eau pluviale rencontre à une petite profondeur un air d'une nature toute nouvelle dans lequel l'acide carbonique se trouve en bien plus grande quantité que dans l'air ordinaire. C'est ce qui résulte des expériences si précises de MM. Boussingault et Léwy *sur la composition de l'air confiné dans la terre végétale*. Je citerai textuellement une partie des conclusions de ce travail.

« Les analyses dont nous avons présenté les résultats » établissent de la manière la plus nette que l'air atmo- » sphérique, en séjournant dans la terre végétale, modifie » singulièrement sa composition. En effet, à l'état nor- » mal, il renferme, en volume, 0,0004 d'acide carbonique, » soit 4 décilitres par mètre cube, équivalant à $0^{gr},216$ de » carbone, si l'on suppose les gaz à la température de 0 de- » gré et à la pression de $0^{m},76$. Dans le sol, l'air est con- » stamment plus chargé d'acide carbonique; par exemple, » la moyenne observée dans les cultures qui n'avaient pas » été fumées depuis une année serait, par mètre cube, » de 9 litres de gaz acide contenant près de 5 gram- » mes de carbone, c'est-à-dire vingt-deux à vingt- » trois fois autant que l'air normal. Dans les sols récem- » ment fumés, la différence a été bien plus grande » encore, puisque l'air pris dans la terre d'un champ où » le fumier était incorporé depuis neuf jours renfermait » 98 litres d'acide carbonique par mètre cube, soit » 53 grammes de carbone, environ deux cent quarante- » cinq fois autant que l'air extérieur. »

MM. Boussingault et Léwy observent que cet acide carbonique provient en grande partie de la combustion lente des matières organiques contenues dans la terre végétale.

Ainsi l'eau pluviale, empruntée par les racines des plantes à un sol qui n'est jamais complétement dépourvu de matières organiques, puisqu'il n'est pas stérile, s'introduit dans les végétaux chargée d'une quantité considérable d'acide carbonique. J'ajouterai que contrairement au résultat que semble indiquer le coefficient d'absorption de l'acide carbonique qui est plus fort (presque double) à la température de 0 degré qu'à la température de 20 degrés, l'eau qui alimente les plantes doit être d'autant plus chargée d'acide carbonique que la température ambiante est plus élevée; car cette élévation de température, favorisant la décomposition des détritus organiques, augmente la proportion d'acide carbonique qui se trouve dans cet air confiné, et, par suite, celle que l'eau peut dissoudre et donner aux végétaux. Cette remarque mérite peut-être d'être prise en considération lorsqu'il s'agit de remonter aux causes du développement des plantes sous l'influence de la chaleur.

Je ferai remarquer en passant que cette eau chargée d'acide carbonique laisse sa trace, pour ainsi dire, dans les différentes parties du végétal; c'est probablement à elle qu'il faut attribuer ces sels calcaires qui s'accumulent de préférence dans les feuilles, et surtout le carbonate de chaux dont M. Payen a récemment constaté la présence dans ces organes.

J'ajouterai encore qu'ayant déterminé la nature des gaz qui se trouvent dans l'eau qui baigne les tissus des feuilles, j'ai trouvé que cette eau est à peu près saturée d'acide carbonique; le gaz obtenu ne renfermait, en effet, que quelques centièmes d'azote. Elle contient, par conséquent, son propre volume environ d'acide carbonique, à la température de 15 à 20 degrés. Mais je ne prétends pas que cet acide

carbonique provienne exclusivement de l'eau absorbée par la plante. Je me propose de continuer cette année les études que j'ai commencées sur ce sujet.

Comme les eaux pluviales se rendent dans les fleuves et les rivières, chargées de l'acide carbonique qu'elles ont rencontré dans le sol, l'origine de ce corps dans les eaux courantes ordinaires me semble suffisamment justifiée par les considérations qui précèdent. Je ne parle pas des eaux de source, douces ou minérales, qui contribuent aussi à la formation des cours d'eau ; elles arrivent souvent, comme on sait, à la surface de la terre déjà pourvues d'une quantité considérable d'acide carbonique.

Mais si ce rôle que j'attribue à l'eau est réel, si ce corps a, en effet, la propriété de se charger, dans les conditions que j'ai indiquées, d'une forte proportion de cet acide gazeux qui, sans lui, se trouverait répandu dans l'atmosphère, l'acide carbonique doit se retrouver dans l'eau des mers.

Les analyses faites, dans un autre but, par M. Morren sur l'eau de la mer prise sur les côtes de Saint-Malo, celles qui ont été exécutées par M. Lewy, ont montré qu'effectivement l'air qu'on extrait de cette eau en la soumettant à l'ébullition contient 9 à 20 pour 100 d'acide carbonique. Comme ces analyses ont été faites avec l'appareil ordinaire et, de plus, en recueillant les gaz dans l'eau, elles ne représentent pas probablement la totalité de l'acide carbonique qui doit se trouver en dissolution dans l'eau de la mer.

Les considérations qui suivent semblent établir qu'il en est ainsi : M. Usiglio a soumis à un examen très-attentif l'eau de la Méditerranée au point de vue de la nature et de la proportion des matières salines qu'elle renferme. D'après lui, cette eau contient par litre 0,117 de carbonate de chaux et 0,003 d'oxyde de fer qui se trouvait aussi sans doute à l'état de carbonate de protoxyde de fer. Ces quantités exigent, pour être tenues en dissolution, 28 à 30 centimètres cubes d'acide carbonique par litre d'eau, c'est-à-dire une

quantité au moins égale à celle qui existe dans l'eau de la Seine.

L'eau analysée par M. Usiglio avait été prise à la surface de la mer. On peut penser que la quantité des gaz dissous dans l'eau doit augmenter rapidement à mesure que l'eau se trouve à une plus grande profondeur. C'est ce qui résulte des analyses faites par M. Darondeau sur des échantillons d'eau de mer recueillis pendant le voyage de *la Bonite* avec l'appareil qu'on doit à notre illustre doyen M. Biot. Je citerai une seule des analyses de M. Darondeau. L'eau recueillie le 19 mars 1837 dans le golfe du Bengale, à la surface de la mer, contenait, par litre, $19^{cc},8$ de gaz, lequel renfermait 13,9 pour 100 d'acide carbonique; celle qui a été prise le même jour à une profondeur de deux cents brasses a fourni $30^{cc},4$ de gaz, et ces gaz contenaient 58 pour 100 d'acide carbonique.

Cette discussion suffit, je pense, pour établir qu'il existe probablement en dissolution dans l'eau des mers une prodigieuse quantité d'acide carbonique. Si l'on considère que l'eau salée couvre près des trois quarts de la surface du globe; que dans les mers, qui ont une profondeur immense, l'acide carbonique doit se trouver dans des proportions qui augmentent rapidement avec la profondeur, et si l'on rapproche ces faits des considérations que j'ai développées sur l'existence de l'acide carbonique dans les eaux douces que la mer reçoit, on accordera peut-être désormais à l'eau un rôle essentiel et direct dans la purification de notre atmosphère au point de vue de l'absorption de l'acide carbonique.

Mais cet acide carbonique, que la mer reçoit en même temps que toutes les matières solubles qui sont empruntées au sol ou à l'atmosphère, que devient-il? Sa proportion dans l'eau salée va-t-elle en augmentant sans cesse, ou bien se maintient-elle stationnaire sous l'influence du monde sous-marin qui se développe en le décomposant, ou bien

encore par suite de son absorption par les éléments alcalins des roches en décomposition? Ici l'observation directe fait défaut, et toute conjecture à cet égard deviendrait inutile.

Quoi qu'il en soit, il y a, dans mon opinion, une série d'expériences à instituer sur la composition des eaux, expériences non moins importantes que celles qui ont été faites dans ces dernières années sur la composition de l'air atmosphérique; elles intéressent aussi tout à la fois la physique du globe, la géologie, la science agricole. En ce qui concerne cette dernière science, les questions qui ressortent de l'étude des eaux se présentent en grand nombre. On ne connaît pas encore exactement les conditions dans lesquelles les végétaux absorbent et décomposent l'acide carbonique; on ignore si tout le carbone des plantes a été absorbé par elles sous forme de cet acide; si ce carbone a été assimilé en partie à l'état d'acide carbonique gazeux venant de l'air, ou bien en totalité à l'état de dissolution venant du sol, des engrais, des eaux elles-mêmes. Si cette dernière hypothèse est fondée, on a peut-être méconnu le rôle de ce corps dans les eaux fertilisantes, en exagérant celui des matières salines qu'elles tiennent en dissolution, etc. Sous ce rapport, l'examen des eaux d'irrigation, celui des eaux qui sortent des terrains drainés, offrirait un intérêt particulier.

Il serait facile de multiplier ces questions qui sont complexes et difficiles; j'en ai abordé quelques-unes l'année dernière, et je me propose de continuer ces intéressantes études.

SUR UNE NOUVELLE CLASSE DE RADICAUX ORGANIQUES;

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Les groupes organiques, dont les chimistes admettent l'existence dans les alcools et dans les éthers, ont été isolés, comme on sait, par MM. Kolbe et Frankland. Le méthyle, l'éthyle, le butyle, l'amyle ne sont pas, comme on l'a cru pendant si longtemps, des radicaux purement hypothétiques, mais ils peuvent être séparés de leurs combinaisons par différents procédés. M. Frankland (1) a préparé le méthyle, l'éthyle et l'amyle en décomposant par le zinc les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle, c'est-à-dire les éthers iodhydriques. Ces radicaux se forment dans d'autres réactions fort remarquables qui ont été décrites par M. Kolbe (2) : savoir, par l'électrolyse des acides gras volatils $C^n H^n O^4$. Si l'on fait passer un courant électrique à travers une solution concentrée d'acétate de potasse, l'acide acétique se dédouble essentiellement en acide carbonique et en méthyle

$$\underbrace{C^4 \genfrac{}{}{0pt}{}{H^3}{K} O^4}_{\text{Acétate de potasse.}} + HO = \underbrace{C^2 O^4, KO}_{\text{Bicarbonate de potasse.}} + \underbrace{C^2 H^3}_{\text{Méthyle.}} + H.$$

Le butyle $C^8 H^9$ a été obtenu de la même manière par l'électrolyse du valérate de potasse. A l'aide de ces réactions, MM. Kolbe et Frankland ont réalisé une série de composés hydrocarbonés qu'ils ont nommés *radicaux alcooliques* dont ils ont exprimé la composition par les formules suivantes :

Méthyle..................	$C^2 H^3$;
Ethyle..................	$C^4 H^5$;
Butyle (valyle de M. Kolbe).	$C^8 H^9$;
Amyle..................	$C^{10} H^{11}$.

(1) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXI, p. 171.

(2) *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXIX, p. 257.

Plus tard, on a ajouté à cette série le caproyle $C^{12}H^{13}$ (1) et tout récemment le capryle $C^{16}H^{17}$ (2).

On le voit, d'après ces chimistes, les radicaux alcooliques conserveraient, à l'état libre, le poids atomique et la forme moléculaire qu'ils affectent dans leurs combinaisons. Tels qu'ils existaient dans les alcools

Méthylique	$\begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix} O^2$,
Ethylique................	$\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix} O^2$,
Butylique.................	$\begin{matrix} C^8H^9 \\ H \end{matrix} O^2$,
Amylique.................	$\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ H \end{matrix} O^2$,

tels ils seraient encore une fois isolés, et dans cet état leur équivalent correspondrait à 2 volumes de vapeur.

Cette opinion n'a pas été acceptée par tous les chimistes. MM. Laurent et Gerhardt ont proposé, les premiers, de doubler les formules des radicaux alcooliques pour que leur équivalent corresponde à 4 volumes de vapeur, comme celui de tous les autres hydrogènes carbonés. La comparaison des points d'ébullition de ces radicaux a conduit M. Hofmann à une conclusion analogue. D'après ce chimiste, on est conduit à adopter les formules doubles, en considérant les distances qui existent entre les points d'ébullition de deux termes voisins dans cette série. Le butyle, par exemple, bouillant à 108 degrés et l'amyle à 158 degrés, la différence entre ces deux points d'ébullition, c'est-à-dire 50 degrés, serait au moins le double de celle que l'on remarque ordinairement entre les points d'ébullition de deux composés homologues qui ne diffèrent que par les éléments de C^2H^2. Si donc les véritables équivalents du butyle et de l'amyle

(1) Gossleth et Bouis, *Quarterly Journal of Chem. Society*, t. III, p. 210.

(2) Bouis, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLIV, p. 77.

étaient représentés par les formules

$$C^8H^9 \quad \text{et} \quad C^{10}H^{11},$$

les points d'ébullition de ces hydrogènes carbonés présenteraient une anomalie qu'on ne peut faire disparaître qu'en doublant leurs formules. Cet argument repose, comme on voit, sur les données purement physiques. Il n'a pas été accepté par M. Kolbe, qui a fait remarquer que la règle des points d'ébullition ne lui paraissait pas applicable à des composés dont l'équivalent correspondait à 2 volumes de vapeur.

Quoi qu'il en soit, il m'a paru utile d'apporter, dans cette discussion, des arguments nouveaux fondés sur des faits chimiques irrécusables. Posons d'abord la question et précisons ce qu'il faut entendre par ces formules doubles dont il s'agit : Représenteraient-elles simplement les hydrogènes carbonés

$$C^4H^6,$$
$$C^8H^{10},$$
$$C^{16}H^{18},$$
$$C^{20}H^{22},$$

c'est-à-dire les homologues du gaz des marais C^2H^4, comme l'ont pensé d'abord MM. Laurent et Gerhardt. Non, car ces homologues ont été préparés depuis par MM. Kolbe et Frankland et ils forment, sous le nom d'hydrures, une série distincte des radicaux proprement dits. Ceux-ci représentent des molécules doubles isomériques aux hydrures et forment de véritables groupes binaires dont la constitution est rendue évidente par les formules que voici :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} \text{méthyle},$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} \text{éthyle},$$

$$\left.\begin{matrix} C^8H^9 \\ C^8H^9 \end{matrix}\right\} \text{butyle},$$

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} \text{amyle},$$

Si donc on double les formules des radicaux isolés par MM. Frankland et Kolbe, on exprime par là qu'au moment où ils deviennent libres, les groupes alcooliques se combinent en quelque sorte à eux-mêmes. Ainsi posée, la question des radicaux touche aux points les plus fondamentaux des nouvelles doctrines chimiques. On comprend son importance et l'intérêt qui s'attache aux faits qui peuvent jeter quelque lumière dans cette discussion. Voici l'argument que j'y apporte : Si les radicaux constituent, à l'état de liberté, des molécules doubles, on doit pouvoir remplacer, dans ces molécules, un groupe alcoolique par un autre et obtenir ainsi une série de *radicaux mixtes*. Si l'éthyle est

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\},$$

on doit pouvoir substituer à un des groupes éthyliques, le radical de l'alcool butylique ou celui de l'alcool amylique, et réaliser ainsi les composés

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^8 \\ C^8 H^9 \end{matrix}\right\} \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^{10} H^{11} \end{matrix}\right\};$$

Ces radicaux mixtes existent en effet. Je les ai obtenus dans deux circonstances différentes : 1° en décomposant par le sodium un mélange en proportions atomiques de deux éthers iodhydriques; 2° par l'électrolyse d'un mélange d'acide gras. — Avant de les décrire et pour avoir quelques termes de comparaison dans l'étude de ces combinaisons nouvelles, je rapporterai quelques expériences que j'ai faites sur les radicaux normaux, butyle et amyle.

Butyle. — M. Kolbe a obtenu cet hydrogène carboné par l'électrolyse du valérate de potasse; je l'ai préparé, comme je l'ai indiqué dans mon Mémoire sur l'alcool butylique, en décomposant l'iodure de butyle par le potassium.

Il y a de l'avantage à remplacer le potassium par le sodium, non-seulement à cause du prix moins élevé de ce dernier métal, mais encore parce qu'il réagit d'une ma-

nière moins énergique sur les éthers iodhydriques. Lorsqu'on décompose l'éther butyliodhydrique par le potassium dans des tubes fermés, comme je l'ai fait d'abord, il y a souvent des explosions; car il se forme, indépendamment de l'iodure de potassium et du butyle, du butène et de l'hydrure de butyle qui sont gazeux, et qui se dégagent quelquefois en produisant une expansion tellement forte et tellement subite, que le tube n'y résiste pas. Avec le sodium, la réaction est plus calme, et il se forme moins de ces produits gazeux qui sont le résultat d'une décomposition secondaire de l'iodure de butyle par le sodium :

$$2\,C^8H^9I + 2\,Na = C^8H^8 + C^8H^{10} + 2\,NaI.$$

La disposition suivante permet d'opérer sur une quantité considérable de matière.

L'iodure de butyle est placé, avec un léger excès de sodium (1), dans un ballon, auquel on adapte un serpentin réfrigérant en verre. Dans le manchon de ce serpentin, qui est soutenu par un support, on introduit de la glace ou de l'eau que l'on maintient à une basse température pendant toute la durée de l'expérience. La réaction commence à froid et dégage elle-même de la chaleur. On voit le sodium se boursoufler et se recouvrir peu à peu d'une couche bleue des composés curieux qui ont été découverts par M. Bouis. Quand cet effet est produit, la décomposition se ralentit ordinairement et il est nécessaire de l'activer en chauffant à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin. On entretient ainsi l'ébullition du liquide, jusqu'à ce que la couleur bleue, qu'on a d'abord remarquée, ait complétement disparu et que le ballon renferme une masse blanche d'iodure de sodium imprégnée de butyle. Celui-ci se retrouve tout entier à la fin de l'expérience, pourvu que le

(1) Pour 100 grammes d'iodure de butyle il convient d'employer 13 à 14 grammes de sodium.

serpentin ait été maintenu à une température assez basse pour que les vapeurs du butyle s'y soient condensées continuellement et aient reflué dans le ballon. Quant au butène et à l'hydrure de butyle, ils se dégagent par l'extrémité ouverte du serpentin ; rien n'empêche de les condenser si on le juge convenable.

Pour retirer le butyle de la masse d'iodure qui l'imprègne, on plonge le ballon dans un bain d'huile qu'on chauffe à 150 degrés ; le butyle passe à la distillation et est rectifié sur du sodium. On reconnaît qu'il ne renferme plus une trace d'iode lorsqu'à l'ébullition le métal fondu s'y maintient brillant et poli comme un globule d'argent. Quand sa surface se ternit, c'est une preuve que le butyle renferme encore de l'iode et qu'il faut entretenir encore pendant quelque temps l'ébullition avec le sodium. Dès que ce produit est pur, on le rectifie une seconde fois et on recueille ce qui passe entre 105 et 108 degrés. C'est du butyle pur.

D'après mes expériences, cet hydrogène carboné bout à 106 degrés. A 0 degré, sa densité est de 7,057 ; sa densité de vapeur a été trouvée de 4,070. Ce chiffre se déduit des données suivantes :

Excès de poids du ballon......	$0^{gr},3265$
Température du bain........	202°
Température de l'air.........	$13^{o},5$
Baromètre................	$748^{mm},8$
Capacité du ballon..........	199
Air restant................	$1^{cc},3$

La densité théorique est de 3,939, l'équivalent correspondant à 4 volumes de vapeur.

J'ai fait un certain nombre d'essais pour régénérer avec le butyle un composé de l'alcool butylique. Jusqu'ici, ils sont demeurés infructueux. Le chlore, le brome attaquent à la vérité le butyle, mais il se forme des produits de substitution et des acides chlorhydrique et bromhydrique. Il en

est de même des perchlorures d'antimoine et de phosphore; le premier attaque le butyle avec formation d'acide chlorhydrique et de produits chlorés dont je n'ai pas fait l'analyse. Quant au perchlorure de phosphore, il n'est décomposé par le butyle qu'à la suite d'une longue ébullition et est transformé en protochlorure en même temps qu'il se forme du butyle chloré et de l'acide chlorhydrique. Ces essais de reconstituer avec le butyle un composé butylique ayant échoué avec le chlore et le brome, j'ai voulu les répéter avec l'iode, qui possède, comme on sait, une moins grande tendance à former des produits de substitution que les deux autres halogènes. J'ai donc fait passer de l'iode et de la vapeur de butyle dans un tube renfermant de l'éponge de platine et chauffé à environ 300 degrés; des vapeurs abondantes d'acide iodhydrique se sont montrées et une partie du butyle s'est transformée en un corps iodé: je n'ai pu obtenir ce composé en assez grande quantité pour pouvoir décider si c'était un produit de substitution (ce qui est probable) ou de l'iodure de butyle.

On pouvait espérer que le butyle se dédoublerait en présence de l'acide chlorhydrique en chlorure de butyle et en hydrure de butyle, comme le montre l'équation suivante :

$$\underbrace{2(C^8H^9)}_{\text{Butyle.}} + HCl = \underbrace{Cl, C^8H^9}_{\text{Chlorure de butyle.}} + \underbrace{C^8H^9, H}_{\text{Hydrure de butyle.}};$$

mais l'expérience n'a pas réalisé cette prévision. L'acide chlorhydrique n'a réagi sur le butyle ni à la température ordinaire ni à la chaleur élevée d'un bain d'huile presque bouillante.

Amyle. — J'ai préparé ce radical en employant le procédé et l'appareil qui m'ont servi pour isoler le butyle. L'iodure d'amyle est moins facilement attaqué par le sodium que l'iodure de butyle. Je n'ai pas vu la réaction commencer spontanément et sans le secours de la chaleur. Quand on chauffe, elle s'accomplit avec les phénomènes

qui ont été décrits plus haut. Elle est terminée lorsque le sodium est transformé en une masse blanche d'iodure : après avoir séparé par la distillation au bain d'huile l'amyle qui imprègne cette masse, on le rectifie sur le sodium et on recueille ce qui passe vers 158 degrés.

L'amyle est un liquide limpide et mobile, doué d'une odeur un peu aromatique et qui ne rappelle en rien l'odeur pénétrante de l'alcool amylique. Sa densité à 0 degré est de 0,7413. Il se dilate fortement en passant de 0 à 20 degrés; car, à 20 degrés, sa densité n'est que de 0,7282. Sa densité de vapeur a été trouvée de 4,956, chiffre qui se déduit des données suivantes :

Excès du poids du ballon......	$0^{gr},6045$
Température du bain.........	260°
Température de l'air..........	14°
Baromètre..................	$0^{m},7642$
Capacité du ballon...........	$291^{cc},5$
Air restant.................	$0^{cc},2$

Sa densité théorique est de 4,907, l'équivalent correspondant à 4 volumes de vapeur.

Voici les résultats de son analyse :

$0^{gr},285$ de matière ont donné 0,880 d'acide carbonique et 0,402 d'eau.

Ces chiffres donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone,.......	84,20	C^{20}.......	84,50
Hydrogène.....	15,65	H^{22}.......	15,50
	99,85		100,00

L'amyle bout à 158 degrés. Parmi ses propriétés physiques les plus curieuses, on doit citer son pouvoir rotatoire considérable. Il dévie le plan de polarisation à droite, mais avec une intensité variable ; car différents échantillons que j'ai examinés ne m'ont point donné les mêmes résultats. On peut en juger par les nombres suivants calculés d'après la formule bien connue de M. Biot :

$$[\alpha] = \frac{a}{l\delta}.$$

Pouvoir rotatoire de l'amyle.

1er échantillon * (1).......	9°,109 ↗	
2e échantillon †.........	8°,496 ↗	(Observat. de M. Biot.)
3e échantillon...........	7°,908 ↗	
4e échantillon ††........	2°,785 ↗	

Ces variations tiennent à ce que l'alcool amylique lui-même possède un pouvoir rotatoire différent suivant les échantillons qu'on examine. Voici les observations que j'ai faites à cet égard.

Pouvoir rotatoire de l'alcool amylique.

1er échantillon *.........	3°,509 ↖	
3e échantillon	3°,134 ↖	
2e échantillon †........	3°,028 ↖	(Observat. de M. Biot.)
4e échantillon ††........	1°,204 ↖	

L'amyle ne se dissout ni dans l'acide sulfurique monohydraté ni dans l'acide sulfurique fumant. Quand on le laisse en contact pendant quelque temps avec cet acide énergique, il le noircit et finit par dégager de l'acide sulfureux. Ayant fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans de l'amyle entouré d'un mélange réfrigérant, j'ai remarqué que cet hydrogène carboné était attaqué lentement avec formation d'une masse noire et dégagement d'acide sulfureux. Il ne s'est pas formé d'acide conjugué dans cette circonstance, comme je l'espérais; car le produit de la réaction ayant été mélangé avec de l'eau et saturé par le carbonate de baryte, la solution neutre ainsi obtenue renfermait à peine quelques traces de baryte en dissolution. L'acide nitrique monohydraté attaque lentement l'amyle qui finit par disparaître entièrement au bout de plusieurs jours d'ébullition, si l'on a soin de condenser et de faire refluer dans le ballon les vapeurs qui s'en échappent. Le liquide saturé par le carbonate de potasse et concentré par l'évaporation laisse déposer une matière jaune neutre peu

(1) Ces divers échantillons d'amyle proviennent des échantillons d'alcool amylique marqués de la même manière.

soluble dans l'eau et que je n'ai pas analysée. Finalement, il se prend en une masse formée par des cristaux de nitre et qui cède à l'alcool absolu une petite quantité d'un sel de potasse jaune et déliquescent. Je n'ai pas pu découvrir de l'acide valérique parmi les produits d'oxydation de l'amyle, mais il n'est pas impossible que le sel jaune dont je viens de faire mention soit du nitrovalérate de potasse. J'en ai obtenu trop peu pour pouvoir le soumettre à l'analyse.

Le perchlorure d'antimoine attaque l'amyle avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation de produits de substitution. Lorsqu'on chauffe cet hydrogène carboné au bain d'huile avec du sublimé corrosif en poudre, celui-ci est réduit à une température voisine de 250 degrés; mais dans cette circonstance encore il ne se forme pas de chlorure d'amyle, mais il se dégage de l'acide chlorhydrique. Je me suis assuré d'ailleurs que ni l'acide chlorhydrique ni l'acide iodhydrique ne sont attaqués par l'amyle, qui reste parfaitement intact dans ces gaz même à la température de 300 degrés.

L'inertie des radicaux alcooliques et de l'amyle en particulier est bien démontrée par la manière dont ils se comportent avec le perchlorure de phosphore. Ce réactif énergique n'exerce aucune action sur l'amyle à la température ordinaire. A chaud, il se dissout en quantité considérable, dans le liquide, qui le laisse déposer par le refroidissement sans s'altérer notablement. Ce n'est qu'à la suite d'une ébullition prolongée qu'il attaque l'amyle en dégageant continuellement de l'acide chlorhydrique et du protochlorure de phosphore et en formant des produits de substitution. J'ai obtenu deux composés chlorés dérivant de l'amyle, en faisant réagir 2 ou 4 équivalents de perchlorure de phosphore sur 1 équivalent de cet hydrogène carboné.

1°. Sept grammes d'amyle ont été soumis à une ébullition prolongée avec 21 grammes de perchlorure de phosphore, jusqu'à ce que le liquide ait commencé à se colorer dans le ballon. Le résidu a été lavé avec de l'eau, séché sur du

chlorure de calcium, puis distillé; le thermomètre est monté rapidement à 210 degrés. On a recueilli séparément ce qui a passé de 210 à 215 degrés et de 215 à 220 degrés. Ces deux portions ont été soumises à l'analyse.

I. Partie bouillant de 210 à 215 degrés. $0^{gr},311$ de matière ont donné 0,2975 d'eau et 0,6645 d'acide carbonique.

II. Partie bouillant vers 220 degrés. $0^{gr},436$ de matière ont donné 0,385 d'eau et 0,912 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone.....	58,26	57,04	C^{20}......	56,92
Hydrogène...	10,61	9,80	H^{20}......	9,48
Chlore......	»	»	Cl^2......	33,60
				100,00

et conduisent à la formule

$$C^{20}H^{20}Cl^2.$$

La substance analysée était donc l'amyle bichloré, qui se forme en vertu de la réaction suivante :

$$2\,PhCl^5 + C^{20}H^{22} = 2\,HCl + 2\,PhCl^3 + C^{20}H^{20}Cl^2.$$

2°. Cinq grammes d'amyle ont été soumis à l'ébullition pendant plusieurs jours avec 30 grammes de perchlorure de phosphore dans un appareil qui permettait aux vapeurs les moins volatiles de refluer continuellement. Le perchlorure a disparu peu à peu, et il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique et du protochlorure de phosphore. L'opération a été interrompue dès que le liquide a commencé à se colorer. On a purifié le produit en le lavant avec de l'eau et en le distillant après l'avoir desséché. On a recueilli ce qui a passé au-dessus de 270 degrés. C'était un liquide plus dense que l'eau, incolore, neutre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et renfermant $C^{20}H^{18}Cl^4$. Cette formule est déduite de l'analyse suivante :

$0^{gr},5835$ de matière ont donné 0,3605 d'eau et 0,8945 d'acide carbonique.

Ce qui donne :

	Expérience.		Théorie.
Carbone......	41,80	C^{20}.....	42,85
Hydrogène....	6,86	H^{18}.....	6,42
Chlore........	»	Cl^{4}.....	50,73
			100,00

La différence que l'on remarque entre le calcul et l'observation est de l'ordre de celles que l'on doit s'attendre à rencontrer pour un corps chloré dont le point d'ébullition, très-élevé d'ailleurs, n'était pas tout à fait constant.

Il est possible que la constitution de ce dérivé chloré de l'amyle soit exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{9}Cl^{2} \\ C^{10}H^{9}Cl^{2} \end{matrix}\right\},$$

et on pouvait espérer d'obtenir le radical oxygéné de l'acide valérique

$$\begin{matrix} C^{10}H^{9}O^{2} \\ C^{10}H^{9}O^{2} \end{matrix},$$

en substituant de l'oxygène au chlore dans le composé précédent. J'ai essayé d'opérer cette transformation du radical chloré en un radical oxygéné en chauffant le premier dans un tube fermé, avec une solution alcoolique de potasse. Il s'est formé en effet du chlorure de potassium, et un liquide oléagineux qu'on a séparé en ajoutant de l'eau à la solution alcoolique. Ce liquide a passé à la distillation vers 220 degrés, mais son point d'ébullition n'était pas constant. Néanmoins, il a donné à l'analyse des résultats assez voisins de ceux qu'exige la formule précédente, mais qui ne sont pas assez corrects pour que je croie devoir les citer.

Éthyle-butyle. — Ce radical mixte a été obtenu par le procédé suivant.

Quarante grammes d'iodure de butyle et 34 grammes d'iodure d'éthyle ont été décomposés par 11 grammes de

sodium dans l'appareil décrit plus haut. La réaction a commencé d'elle-même, mais bientôt il a été nécessaire de chauffer. Au bout de trois jours d'ébullition le sodium était transformé en une masse blanche dans laquelle on distinguait encore quelques points bleus. En distillant au bain d'huile, on a remarqué que le thermomètre est resté quelque temps stationnaire entre 60 et 70 degrés. On a recueilli à part ce qui a passé avant 100 degrés. De 100 à 110 degrés, il a distillé beaucoup de butyle. La partie la plus volatile a été chauffée avec du sodium dans un tube fermé, et lorsque le sodium fondu s'y est maintenu brillant, elle a été distillée de nouveau. Le thermomètre s'étant maintenu quelque temps entre 60 et 65 degrés, on a recueilli le liquide qui a passé entre ces limites de température et qui formait la plus grande portion du produit. Après quelques rectifications, ce liquide a été obtenu avec un point d'ébullition sensiblement constant.

L'éthyle-butyle ainsi obtenu est un liquide léger et mobile. Il bout à 62 degrés. A 0 degré, sa densité est de 0,7011. Sa densité de vapeur a été trouvée de 3,053.

Voici les données de l'expérience :

Excès de poids du ballon......	$0^{gr},305$
Température du bain.........	$165^{o},5$
Température de l'air.........	9°
Baromètre..................	$0^{m},7589$
Capacité du ballon...........	$263^{cc},5$
Air restant.................	$5^{cc},5$

La densité de vapeur théorique de l'éthyle-butyle serait de 2,972, l'équivalent correspondant à 4 volumes de vapeur. Voici les résultats que ce corps a donnés à l'analyse :

$0^{gr},316$ de matière ont donné 0,470 d'eau et 0,9675 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone	83,48	C^{12}.....	83,72
Hydrogène	16,50	H^{14}.....	16,28
	99,98		100,00

On le voit, l'analyse et la densité de vapeur, jointes au point d'ébullition et au mode de formation de l'éthyle-butyle, ne laissent aucun doute sur sa constitution, qui doit être exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^8H^9 \end{matrix}\right\}.$$

Éthyle-amyle. — Soixante-dix grammes d'iodure d'amyle et 60 grammes d'iodure d'éthyle ont été décomposés par 14 grammes de sodium; dans une autre opération, 34 grammes d'iodure d'amyle et 27 grammes d'iodure d'éthyle ont été décomposés par 8 grammes de sodium. Quand la réaction a été presque terminée on a ajouté au produit 50 grammes d'iodure d'amyle, 40 grammes d'iodure d'éthyle et 12 grammes de sodium, et l'on a continué à chauffer en employant les précautions indiquées plus haut. En fractionnant ainsi l'opération de manière à décomposer en trois fois un mélange de 154 grammes d'iodure d'amyle et de 127 grammes d'iodure d'éthyle par 34 grammes de sodium, on a eu pour but d'éviter une réaction trop violente. La décomposition étant terminée, on a séparé les produits volatils en distillant au bain d'huile. Ce qui a passé avant 120 degrés a été recueilli à part et chauffé à 120 degrés dans un tube fermé et très-fort, avec un excès de sodium. Après avoir enlevé ainsi les dernières traces d'iode, on a soumis le liquide à plusieurs distillations fractionnées, et l'on a obtenu une quantité notable d'un produit bouillant entre 87°,5 et 89°,5 et dont la majeure partie passait à 88 degrés. C'était l'éthyle-amyle.

A 0 degré, la densité de cet hydrogène carboné est de 0,7069, sa densité de vapeur a été trouvée de 3,522. Voici les données de l'expérience :

Excès du poids du ballon......	$0^{gr},424$
Température du bain........	$190^{\circ},5$
Température de l'air.........	$12^{\circ},5$
Baromètre......	$755^{mm},5$
Capacité du ballon...........	308^{cc}
Air restant................	$7^{cc},1$

La densité de vapeur théorique de l'éthyle-amyle serait de 3,455, l'équivalent correspondant à 4 volumes de vapeur. Sa composition a été déduite des analyses suivantes :

I. $0^{gr},285$ de matière ont donné 0,4155 d'eau et 0,878 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},2915$ de matière ont donné 0,416 d'eau et 0,8985 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},2675$ de matière ont donné 0,3955 d'eau et 0,824 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.				
	I.	II.	III.		Théorie.
Carbone....	84,01	84,04	84,00	C^{14}...	84,00
Hydrogène..	16,18	15,83	16,41	H^{16}...	16,00
	100,19	99,87	100,41		100,00

Nous représentons la constitution de l'éthyle-amyle par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\}$$

qui semble suffisamment justifiée par les circonstances qui donnent lieu à la formation de cet hydrogène carboné. Une propriété physique intéressante vient d'ailleurs corroborer cette formule. L'éthyle-amyle exerce le pouvoir rotatoire. Comme l'amyle et tous les composés amyliques (sauf l'alcool lui-même), l'éthyle-amyle dévie le plan de polarisation à droite. La déviation imprimée à la teinte de passage sur

une longueur de 100 millimètres a été trouvée $= 0°,920$.

Cette circonstance physique semble indiquer que la molécule complexe $C^{12}H^{14}$ renferme le groupe amylique $C^{10}H^{11}$. Car les dérivés de l'alcool amylique dans lesquels ce groupe est détruit, tels que l'amylène, l'acide valérique, etc., sont inactifs. Nous devons donc admettre que le radical de l'alcool amylique est contenu sans altération dans l'éthyle-amyle, et pour exprimer la constitution de cet hydrogène carboné nous n'avons le choix qu'entre les formules

$$\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}, \qquad \begin{matrix} C^{10}H^{12} \\ C^{4}H^{4} \end{matrix} \quad \text{ou} \quad \begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ C^{4}H^{6} \end{matrix}.$$

Aucun fait connu, aucune analogie ne viennent à l'appui des deux dernières; en conséquence, nous adoptons la première comme étant de beaucoup la plus simple et la plus vraisemblable.

L'éthyle-amyle, qui bout à 88 degrés, n'est que très-faiblement attaqué par le perchlorure de phosphore à la température de son ébullition. Il se dégage à peine de l'acide chlorhydrique, et le perchlorure qui se dissout à chaud dans le liquide s'en dépose par le refroidissement. Cet agent énergique n'attaque bien l'éthyle-amyle qu'à une température supérieure à 100 degrés, lorsqu'on chauffe les deux matières ensemble dans un tube fermé et placé dans un bain d'huile. Je n'ai pas pu étudier les produits chlorés qui se forment dans cette circonstance, parce que l'expérience s'est terminée par une explosion.

Butyle-amyle. — Cent soixante grammes d'un mélange d'iodure de butyle et d'iodure d'amyle ont été décomposés par 20 grammes de sodium. La réaction étant terminée, au bout de quelques jours d'ébullition on a distillé le produit; la plus grande partie du liquide a passé entre 130 et 140 degrés. Mais les trois points d'ébullition des trois radicaux butyle, butyle-amyle et amyle, étant assez rapprochés, il a fallu un grand nombre de distillations fractionnées pour

avoir un produit à point d'ébullition constant. Cependant on a obtenu finalement une certaine quantité d'un liquide passant, tout entier, entre 132 et 135 degrés.

Ce liquide était le radical mixte butyle-amyle, ainsi que le prouvent son analyse et sa densité de vapeur. Il bout vers 132 degrés, le thermomètre étant plongé dans le liquide, et vers 130 degrés lorsqu'il est plongé dans la vapeur. A 0 degré, sa densité est de 0,7247.

Sa densité de vapeur a été trouvée de 4,465. Voici les données de l'expérience :

Excès du poids du ballon......	$0^{gr},375$
Température du bain.........	232°
Température de l'air....... ..	10°
Baromètre................	$759^{mm},4$
Capacité du ballon...........	$200^{cc},5$
Air restant................	$0^{cc},9$

La densité de vapeur théorique du butyle-amyle serait de 4,423, l'équivalent correspondant à 4 volumes de vapeur. La composition de cet hydrogène carboné est établie par l'analyse suivante :

$0^{gr},297$ de matière ont donné 0,422 d'eau et 0,919 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone.......	84,38	C^{18}.....	84,37
Hydrogène.....	15,77	H^{20}....	15,63
	100,15		100,00

et conduisent à la formule

$$C^{18}H^{20} = \left\{ \begin{array}{l} C^{8}H^{9} \\ C^{10}H^{11} \end{array} \right. .$$

Butyle-caproyle. — J'ai obtenu ce radical mixte par l'électrolyse d'un mélange de valérate et d'œnanthylate de potasse. 100 grammes d'acide œnanthylique pur ont été mélangés avec 120 grammes d'acide valérique, et ce mélange

a été saturé par du carbonate de potasse pur. La solution concentrée a été placée dans une éprouvette et décomposée par le courant d'une pile de six éléments de Bunsen. Ainsi que le recommande M. Kolbe, on a eu soin de maintenir le liquide électrolysé à la température de o degré. Il est nécessaire qu'il soit légèrement alcalin, car quand il est neutre il mousse beaucoup au commencement de l'expérience. L'opération est terminée lorsque le dégagement de gaz a presque entièrement cessé : on trouve alors au fond de l'éprouvette une abondante cristallisation de bicarbonate de potasse, et à la surface de la solution alcaline une couche liquide huileuse douée d'une odeur pénétrante. Ce liquide, déshydraté par le chlorure de calcium, a été rectifié. Une petite partie a passé au-dessous de 100 degrés, une autre portion a passé de 100 à 140 degrés, la plus grande partie de 140 à 180 degrés, et la dernière partie de 180 à 220 degrés.

La partie qui a passé de 140 à 180 degrés a été soumise à l'ébullition avec du potassium qui a attaqué et retenu une petite quantité d'un composé oxygéné. A la distillation fractionnée, une portion notable du produit a passé entre 150 et 160 degrés, le thermomètre n'ayant monté que lentement entre ces limites de température. Après une série de rectifications on a recueilli deux portions de liquide, l'une passant de 150 à 155 degrés, et l'autre de 155 à 160 degrés.

On a déterminé la densité de vapeur de ces deux portions.

	Portion passant de 150° à 155°.	Portion passant de 155° à 160°.
Excès du poids du ballon	0gr,315	0gr,314
Température du bain	227°	228°
Température de l'air.........	12°	11°
Baromètre..................	0m,747	0m,7625
Capacité du ballon...........	144cc,5	141cc
Air restant.................	0°	0cc,2

On tire de là, pour la densité de vapeur de la portion

passant de 150 à 155 degrés, le chiffre 4,866, et pour la densité de vapeur de la portion passant de 155 à 160 degrés, le chiffre 4,917. La densité théorique calculée d'après la formule

$$C^{20} H^{22}$$

étant de 4,907, on voit que le premier chiffre donné par l'expérience est un peu trop faible, et que le second est un peu trop fort; cela semble indiquer que le point d'ébullition du composé $C^{20} H^{22}$ est situé vers 155 degrés (1).

Les indications fournies par la densité de vapeur relativement à la composition de ce produit sont corroborées par les résultats de l'analyse elle-même, qui montre que le carbone et l'hydrogène y sont contenus dans le rapport de 10 à 11. Voici les résultats numériques de ces analyses :

I. 0^{gr},218 de matière ont donné 0,305 d'eau et 0,679 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},2295 de matière ont donné 0,322 d'eau; l'acide carbonique a été perdu.

III. 0^{gr},233 de matière ont donné 0,3215 d'eau et 0,7215 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.				
	I.	II.	III.		Théorie.
Carbone.....	84,93	»	84,44	C^{20}...	84,50
Hydrogène..	15,54	15.50	15,35	H^{22}...	15,50
					100,00

Ces nombres confirment la formule

$$C^{20} H^{22}$$

indiquée par la densité de vapeur; d'un autre côté, si l'on considère le mode de formation et le point d'ébullition de cet hydrogène carboné, on est conduit à l'envisager comme

(1) Il est à remarquer que le point d'ébullition de l'amyle isomérique avec le butyle-capryle est situé à 155 degrés, d'après M. Frankland. D'après mes propres expériences, il serait un peu plus élevé (158 degrés).

un radical mixte, et à exprimer sa constitution par la formule

$$\begin{matrix} C^8\,H^9 \\ C^{12}\,H^{11} \end{matrix}.$$

En effet, s'il se forme du butyle par l'électrolyse de l'acide valérique et du caproyle par l'électrolyse de l'acide œnanthylique, ne peut-il pas se former du butyle-caproyle par l'électrolyse d'un mélange des deux acides. Dans la réaction qui donne naissance au radical mixte, les choses se passent comme si le butyle et le caproyle se combinaient à l'état naissant.

Il n'est pas probable qu'un courant d'une intensité donnée décompose avec une égale facilité l'acide valérique d'une part, et l'acide œnanthylique de l'autre; on peut supposer que la molécule complexe de l'acide œnanthylique se dédouble plus facilement, toutes choses égales d'ailleurs, que la molécule plus simple et plus stable de l'acide valérique. Telle est la raison pour laquelle on a fait prédominer l'acide valérique dans le mélange qui a été soumis à l'électrolyse.

Quoi qu'il en soit, d'autres produits se forment dans la réaction qui donne naissance au radical mixte butyle-caproyle. La partie du liquide qui a passé à la distillation avant 100 degrés, renfermait une substance très-volatile qui était probablement le caproène $C^{12}\,H^{12}$. Entre 100 et 120 degrés, il a passé une quantité notable de butyle, et les produits les moins volatils renfermaient du caproyle. J'ai analysé le liquide qui a passé entre 202 et 210 degrés, et j'en ai pris la densité de vapeur, après l'avoir fait bouillir avec du potassium. Voici les résultats de ces expériences.

Excès du poids du ballon......	$0^{gr},381$
Température du bain.........	256°
Température de l'air.........	$16^{o},5$
Baromètre................	$0^{m},7675$
Capacité du ballon...........	138^{cc}
Air restant...............	$1^{cc},2$

On déduit de ces données le chiffre 5,983 pour la densité de vapeur du caproyle Le chiffre théorique serait 5,874. La petite quantité de liquide qui est restée dans le ballon de densité a été distillée et soumise à l'analyse.

$0^{gr},212$ de matière ont donné 0,296 d'eau et 0,655 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.		Théorie.
Carbone......	84,25	C^{24}.....	84,70
Hydrogène...	15,49	H^{26}.....	15,30
	99,74		100,00

Le caproyle préparé par l'électrolyse de l'acide œnanthylique est inactif, et je regarde comme probable que l'amyle formé par l'électrolyse de l'acide caproïque serait inactif lui-même.

D'après ce qui précède, il se forme dans l'électrolyse d'un mélange de valérate et d'œnanthylate de potasse, du butyle, du butyle-caproyle et du caproyle. Or il est évident qu'un mélange de butyle et de caproyle devrait donner à l'analyse les mêmes résultats que le radical mixte butyle-caproyle. Pour donner à mes expériences sur ce sujet un degré de certitude que l'analyse seule ne pouvait pas leur prêter, j'ai dû, en conséquence, apporter un grand soin dans la détermination de la densité de vapeur du butyle-caproyle. N'est-il pas évident que si j'avais eu affaire à un mélange de butyle et de caproyle, j'aurais dû obtenir un chiffre beaucoup trop fort pour la densité de vapeur; car le butyle bouillant à 108 degrés aurait dû se volatiliser et se séparer en grande partie avant que le caproyle bouillant vers 200 degrés entrât en ébullition Voulant me convaincre de ce point par une expérience directe, j'ai pris la densité de vapeur d'un mélange de butyle et de caproyle. Voici les résultats que j'ai obtenus :

Excès du poids du ballon	$0^{gr},353$
Température du bain..	249°
Température de l'air	$11^{o},5$
Baromètre	$0^{m},7647$
Capacité du ballon...........	$146^{cc},5$
Air restant.................	$1^{cc},5$

On déduit de là pour la densité de vapeur cher chiffre 5,420, qui s'écarte notablement du chiffre qu'on a trouvé pour la densité de vapeur du but proyle.

Méthyle-caproyle. — J'ai essayé de préparer ce mixte par l'électrolyse d'un mélange d'acétate et d thylate de potasse. La molécule d'acide acétique étan coup plus stable que la molécule complexe de l'acide thylique, on doit admettre que le courant qui travers le mélange décompose plus facilement le acide que le premier. Voilà, ce me semble, la raiso laquelle ce radical mixte ne se forme qu'en petite q dans les circonstances indiquées, même lorqu'on fa dominer l'acétate de potasse. J'ai électrolysé plus grammes d'acide œnanthylique avec une quantité pondante d'acide acétique, et je n'ai obtenu qu'une tité très-peu considérable d'un liquide que je pou garder comme du méthyle-caproyle, mais dont l' n'a pas donné des résultats très-nets. Le liquide hui odorant, résultant de la décomposition du mélange été rectifié, on a recueilli à part ce qui a passé ava degrés. Ce produit a été traité par le potassium mis à des distillations fractionnées : on a recueilli l tions de liquide bouillant vers 60 et vers 85 degrés. mière était formée par un hydrogène carboné très- renfermant carbone 85,7 et hydrogène 14,7 (1).

(1) Une autre analyse ayant donné carbone 83,8 et hydrogène 15 possible que la partie la plus volatile du produit distillé ait été lange de caproène $C^{12}H^{12}$ et d'hydrure de caproyle $C^{12}H^{14}$.

: $C^{12}H^{12}$ doit renfermer, carbone 85,7, et hydro-
4,3. La seconde a donné à l'analyse les résultats sui-

artie la moins volatile. $0^{gr},242$ de matière ont donné
; d'eau et 0,749 d'acide carbonique.

'artie la plus volatile. $0^{gr},203$ de matière ont donné
; d'eau et 630 d'acide carbonique.

nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.		Théorie.			
	I.	II.				
e....	84,40	84,63	C^{14}..	84,00	C^{12}..	85,71
;ène..	15,57	15,44	H^{16}..	16,00	H^{12}..	14,29
	79,97	100,07		100,00		100,00

nombres sont beaucoup plus voisins de la formule

$$C^{14}H^{16}$$

: la formule

$$C^{12}H^{12}.$$

:mière est d'ailleurs confirmée par la densité de va-
lu produit analysé, qui a été trouvée de 3,426.

Excès du poids du ballon......	$0^{gr},191$
Température du bain.........	179°
Température de l'air.........	9°
Baromètre..................	$0^{m},7518$
Capacité du ballon...........	164^{cc}
Air restant.................	$9^{cc},7$

lensité théorique du composé $C^{14}H^{16}$ serait de 3,455.

expériences prouvent que le composé analysé renfer-
hydrogène carboné $C^{14}H^{16}$, mais elles montrent en
temps que ce composé n'a pas été obtenu à l'état de
. Quoi qu'il en soit, sa constitution doit être expri-
ar la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{2}H^{3} \\ C^{12}H^{13} \end{matrix}\right\}.$$

Les faits exposés dans ce Mémoire semblent avoir mis hors de doute l'existence d'une nouvelle classe de radicaux organiques, que nous appellerons *radicaux mixtes* parce qu'ils renferment à la fois deux groupes alcooliques. Ces radicaux sont :

L'éthyle-butyle........... $\left\{\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^8 H^9 \end{matrix}\right.$;

L'éthyle-amyle............ $\left\{\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^{10} H^{11} \end{matrix}\right.$;

Le butyle-amyle........... $\left\{\begin{matrix} C^8 H^9 \\ C^{10} H^{11} \end{matrix}\right.$;

Le butyle-caproyle... .... $\left\{\begin{matrix} C^8 H^9 \\ C^{12} H^{13} \end{matrix}\right.$.

Les circonstances dans lesquelles ces radicaux se forment, leurs propriétés physiques, parmi lesquelles nous ferons remarquer principalement le pouvoir rotatoire de l'éthyle-amyle, jettent une vive lumière sur leur constitution. Bien plus, la comparaison de leurs propriétés avec celles des radicaux normaux ne laisse aucun doute sur la place que ces derniers occupent dans la série, et par conséquent sur leur véritable équivalent. On peut en juger par le tableau suivant.

Tableau des propriétés physiques des radicaux alcooliques.

RADICAUX.	COMPOSITION.	DENSITÉ A 0°.	DENSITÉ DE VAPEUR observée.	DENSITÉ DE VAPEUR théorique.	POINT d'ébullition.	DIFFÉRENCES des points d'ébullit.
Éthyle-butyle	$C^{12}H^{14} = \{ C^4H^5, C^8H^9$	0,7011	3,053	2,972	62°	26°
Éthyle-amyle	$C^{14}H^{16} = \{ C^4H^5, C^{10}H^{11}$	0,7069	3,522	3,455	88°	18°-24°
Méthyle-caproyle?	$C^{14}H^{16} = \{ C^2H^3, C^{12}H^{13}$	"	3,426	3,455	82° ?	24°
Butyle	$C^{16}H^{18} = \{ C^8H^9, C^8H^9$	0,7057	4,070	3,939	106°	26°
Butyle-amyle	$C^{18}H^{20} = \{ C^8H^9, C^{10}H^{11}$	0,7247	4,465	4,423	132°	23°
Amyle	$C^{20}H^{22} = \{ C^{10}H^{11}, C^{10}H^{11}$	0,7413	4,956	4,907	158°	"
Butyle-caproyle	$C^{20}H^{22} = \{ C^8H^9, C^{12}H^{13}$	"	4,917	4,907	155°	
Caproyle	$C^{24}H^{26} = \{ C^{12}H^{13}, C^{12}H^{13}$	0,7574	5,983	5,874	202?	2 × 22°

On voit par ce tableau que les chiffres qui expriment la composition, les densités de vapeur et les points d'ébullition des radicaux normaux et mixtes suivent une progression presque régulière et établissent une sorte d'harmonie entre leur composition d'une part et leurs propriétés physiques de l'autre. Or cette harmonie est très-naturelle et s'explique aisément si l'on admet pour le butyle, l'amyle, le caproyle, les formules doubles

$$\begin{matrix} C^8H^9 & C^{10}H^{11} & C^{12}H^{13} \\ C^8H^9, & C^{10}H^{11}, & C^{12}H^{13}. \end{matrix}$$

Il est évident qu'elle serait troublée, si l'on voulait attribuer à ces radicaux les formules simples C^8H^9, $C^{10}H^{11}$ et $C^{12}H^{13}$.

On arrive à la même conclusion si l'on compare le mode de formation des radicaux normaux et des radicaux mixtes. Les réactions qui donnent naissance au butyle et à l'éthylebutyle, par exemple, ne sont parfaitement concordantes qu'à la condition que l'on double la formule du butyle,

$$C^8H^9I + C^4H^5I + Na^2 = 2\,NaI + \left\{ \begin{matrix} C^8H^9 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right. ,$$

$$C^8H^9I + C^8H^9I + Na^2 = 2\,NaI + \left\{ \begin{matrix} C^8H^9 \\ C^8H^9 \end{matrix} \right. .$$

L'argument que l'on peut tirer de l'existence, du mode de formation et des propriétés physiques des radicaux mixtes relativement à la constitution des radicaux normaux me semble donc décisif. Il est du même ordre et aussi concluant que la preuve que M. Williamson a fournie à l'appui des formules doubles par lesquelles on représente aujourd'hui la constitution des éthers proprement dits, et qui est fondée, comme on sait, sur l'existence des éthers mixtes.

Nous admettrons en conséquence que les radicaux alcooliques normaux, au moment où ils sont mis en liberté, doublent leur molécule, en se combinant, en quelque sorte,

à eux-mêmes. Cette idée d'un groupe qui se combine à lui-même n'a aucun sens, si l'on veut s'attacher aux anciennes théories chimiques. On verra par les développements suivants celui qu'il faut lui attribuer dans les nouvelles.

Tout le monde conviendra que les radicaux des alcools sont, en chimie organique, les représentants de l'hydrogène et qu'ils jouent le rôle de ce radical simple qui en offre le type le plus parfait. Cette analogie qui existe entre l'hydrogène et les radicaux alcooliques nous permet, bien plus nous oblige, pour ainsi dire, à appliquer au premier les idées que nous avons adoptées pour ses congénères organiques. Par conséquent, si les groupes qui remplacent et représentent 1 équivalent d'hydrogène, se doublent au moment où ils sont mis en liberté, on en tirera cette conséquence naturelle, que l'équivalent d'hydrogène lui-même se double lorsqu'il se dégage de ses combinaisons, et que si la molécule des radicaux libres est formée par deux groupes ou 2 équivalents, la molécule de l'hydrogène libre est également représentée par 2 équivalents. Une expérience que j'ai faite il y a plus de dix ans me semble apporter une preuve directe en faveur de cette opinion, que l'hydrogène libre constitue la molécule H^2. J'ai constaté que l'hydrure de cuivre est décomposé instantanément par l'acide chlorhydrique avec une vive effervescence d'hydrogène. Or le cuivre lui-même n'étant pas attaqué par cet acide, la décomposition de l'hydrure de cuivre serait un fait inexplicable par les lois de l'affinité ordinaire si l'on admettait que l'hydrogène libre est représenté par son équivalent H. En effet, si l'affinité de l'hydrogène pour le chlore ne peut pas être vaincue par le cuivre, elle ne devrait pas l'être, à plus forte raison, par le cuivre combiné à l'hydrogène. Car si dans la première réaction il y a une affinité à surmonter, il y en a deux à vaincre dans la seconde, ce qui semble plus difficile. Néanmoins, la décomposition de l'hydrure de cuivre par l'acide chlorhydrique se fait avec une telle facilité, qu'il faudrait l'attribuer à l'intervention d'une force de

contact, si l'on voulait rester fidèle aux anciennes idées relatives à la constitution des corps simples. Si, au contraire, on regarde l'hydrogène comme formé de 2 équivalents, rien de plus simple que d'expliquer la réaction dont il s'agit. C'est une double décomposition entre le chlorure d'hydrogène et l'hydrure de cuivre qui donne naissance à du chlorure de cuivre et à de l'hydrure d'hydrogène,

$$Cu^2H + HCl = Cu^2Cl + HH \text{ (1)}.$$

L'idée qui consiste à représenter l'hydrogène comme une molécule double n'est pas nouvelle dans la science. Il y a près de trente ans que M. Dumas a fait remarquer dans son *Traité de Chimie* (2) que les atomes d'hydrogène et de chlore étaient divisibles et se coupaient en deux pour former les atomes d'acide chlorhydrique. Ampère avait déjà admis la divisibilité des atomes et avait assimilé la combinaison de l'hydrogène avec le chlore à une double décomposition. Plus tard, ces vues ingénieuses ont été adoptées et longuement développées par M. Laurent dans son beau *Mémoire sur les combinaisons azotées* (3). Quoi qu'il en soit, il est évident que l'idée d'après laquelle l'hydrogène et le chlore représentent à l'état libre les molécules doubles hydrure d'hydrogène HH et chlorure de chlore Cl Cl peut être appliquée au brome, à l'iode, au potassium, au sodium, à l'argent et à d'autres corps simples. Elle forme, sans aucun doute, un des points fondamentaux des nouvelles doctrines chimiques que l'on peut résumer ainsi :

Les corps simples sont constitués, comme les corps composés, par des groupes d'équivalents, et ce n'est point par une addition, mais par un échange d'éléments qu'ils se combinent entre eux. L'état de combinaison est caractérisé,

---

(1) Il est à ma connaissance que M. Brodie a répété cette expérience de la décomposition de l'hydrure de cuivre par l'acide chlorhydrique, et qu'elle lui a suggéré le même argument.

(2) *Traité de Chimie appliquée aux arts*, t. I. Introduct., p. XXXVIII (1828).

(3) Recherches sur les combinaisons azotées. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVIII, page 266).

non pas par une réunion d'éléments qui s'ajoutent, et partant par une complication plus grande de l'édifice moléculaire, mais par la substitution, dans un groupe donné, d'un équivalent par un autre. Il en résulte que l'hydrogène, le chlore, le potassium, etc., constituent à l'état de liberté des groupes moléculaires aussi complexes, je dirai presque des composés du même ordre que l'acide chlorhydrique et le chlorure de potassium. Au reste, ce point de vue a déjà été appliqué aux sels eux-mêmes. Pour beaucoup de chimistes, ces combinaisons ne résultent point de la réunion immédiate des éléments de l'acide à ceux de la base, mais bien d'un échange qui s'est opéré entre eux.

A vrai dire, cette idée qu'une foule de combinaisons se forment par voie de substitution a été émise et acceptée depuis longtemps : car elle sert de base à la théorie des types dont la science est redevable à M. Dumas. Les propositions précédentes ne font donc que généraliser une théorie qui ne paraissait s'appliquer, dans l'origine, qu'à une certaine classe de composés.

On sait quels développements importants les découvertes de ces dernières années ont ajoutés à la théorie des types. Elles ont montré qu'on pouvait ramener les combinaisons organiques, et sans doute aussi les composés minéraux, à un petit nombre de types généraux représentés par des substances très-simples dans leur constitution, telles que l'hydrogène, l'eau et l'ammoniaque (1). Les substances apparte-

---

(1) M. Gerhardt admet quatre types généraux : l'eau, l'hydrogène, l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVII, page 337). Le type acide chlorhydrique rentre dans le type hydrogène, si l'on se place au point de vue abstrait de la génération et de la constitution intime des corps. Mais si l'on veut tenir compte des propriétés générales des combinaisons, il est bon de maintenir, comme une sorte de sous-division, le type acide chlorhydrique, et il serait peut-être avantageux, à ce dernier point de vue, et pour la plus grande facilité des études, de subdiviser les types généraux en un certain nombre de types particuliers.

tenant au type hydrogène, par exemple, peuvent être envisagées comme dérivant par substitution de la molécule double HH dans laquelle 1 ou 2 équivalents d'hydrogène peuvent être remplacés par un autre corps simple ou par un groupe. Ces remplacements peuvent se faire également dans les molécules plus complexes de l'eau et de l'ammoniaque. Ceci ne soulève aucune difficulté : mais comment faut-il concevoir le mode de génération des groupes moléculaires qui constituent l'eau et l'ammoniaque elles-mêmes? Faut-il les envisager comme le résultat d'une addition d'éléments, dans le sens des anciennes idées, ou plutôt comme engendrés par un échange d'éléments, conformément aux principes développés plus haut? Le choix entre ces deux hypothèses n'est pas douteux : car si nous adoptons la seconde pour la généralité des combinaisons, l'eau et l'ammoniaque, les combinaisons les plus importantes de toutes, ne sauraient, dans le nouveau système, faire exception à la règle. Nous admettrons donc qu'au point de vue théorique de leur mode de génération l'un et l'autre de ces composés sont des produits de substitution, que l'eau dérive par substitution de l'oxygène et l'ammoniaque de l'azote. Les développements suivants ne laisseront aucun doute sur le sens de ces propositions.

On a souvent insisté sur la nécessité de comparer les corps sous le même volume, en les supposant à l'état de gaz ou de vapeur (1). Or, comme la molécule d'hydrogène H^2 correspond à 4 volumes, il est évident que la molécule d'oxygène libre, devant correspondre de même à 4 volumes, sera représentée par le groupe d'équivalents O^4. Si maintenant, dans le groupe $[O^2O^2]$ la moitié de l'oxygène est remplacée par une quantité équivalente d'hydrogène, il en résulte le groupe H^2O^2, c'est-à-dire une molécule d'eau correspondant à 4 volumes de vapeur. Dans ce groupe H^2O^2, les 2 équi-

---

(1) *Voyez* Gerhardt, *Revue scientifique*, t. X, et *Précis de Chimie organique*.

valents d'hydrogène (formant 4 volumes) occupent exactement la place qu'occupaient les 2 volumes d'oxygène dans le groupe [O^2O^2]. Ce point de vue conduit à une interprétation fort simple du fait de la condensation qu'éprouvent l'oxygène et l'hydrogène au moment où l'eau se forme. On peut admettre que les 4 volumes d'hydrogène qui doivent se substituer (se combiner) à 2 volumes d'oxygène, se condensent de moitié et que, dans ce nouvel état de condensation, 1 volume d'hydrogène équivaut à 1 volume d'oxygène. D'après cela, la contraction porte seulement sur l'hydrogène qui affecte, par conséquent, dans l'eau un état de condensation double de celui qu'il affecte à l'état libre.

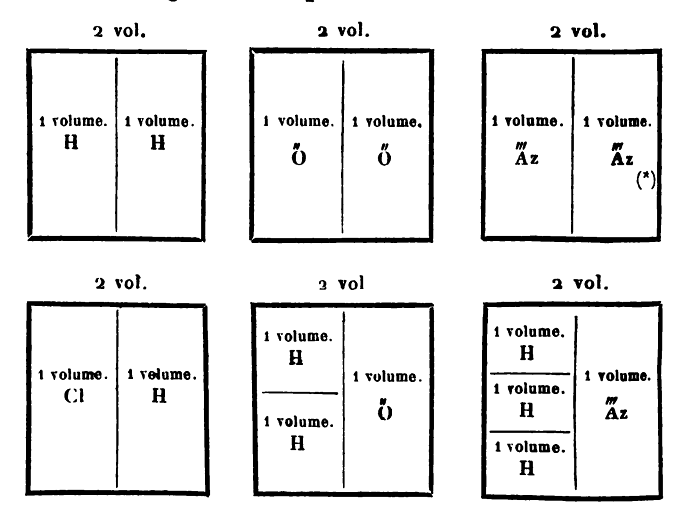
Quoi qu'il en soit, on comprend que l'eau étant rattachée à l'oxygène lui-même dérive par substitution d'un type O^2O^2, ou plus généralement M^2M^2, l'hydrogène libre HH correspondant au type MM.

Dans l'ammoniaque, l'hydrogène se trouve dans un état de condensation plus grand que dans l'eau; car, tandis que 4 volumes de vapeur d'eau contiennent 4 volumes d'hydrogène, 4 volumes d'ammoniaque contiennent 6 volumes d'hydrogène. Si maintenant, pour expliquer le mode de génération de l'ammoniaque, nous admettons que ce corps dérive par substitution de l'azote Az Az = 4 volumes, comme l'eau dérive de l'oxygène, nous devons admettre aussi que dans l'ammoniaque l'azote conserve son état de condensation et que la contraction a porté sur l'hydrogène, dont 6 volumes ont pris la place de 2 volumes d'azote dans le groupe AzAz.

D'après cela, l'hydrogène est condensé dans l'ammoniaque trois fois plus qu'il ne l'est à l'état libre, et on peut encore exprimer le mode de génération de cette combinaison en admettant qu'elle dérive par substitution d'un hydrogène trois fois condensé H^3H^3 = 4 volumes, dans lequel 3 équivalents d'hydrogène seraient remplacés par le radical

tribasique, azote $= \overset{'''}{Az}$ (1). L'ammoniaque appartient donc au type $M^3 M^3$.

Il résulte de ce qui précède que l'hydrogène, l'eau et l'ammoniaque appartiennent aux trois types MM, $M^2 M^2$, $M^3 M^3$, qui ont la même forme générale et qui ne diffèrent que par l'état de condensation que la matière y affecte. Si nous représentons par 1 l'état de condensation de l'hydrogène libre, il faudra représenter par 2 l'état de condensation de l'hydrogène dans l'eau, par 3 l'état de condensation de l'hydrogène dans l'ammoniaque. Ces relations sont exprimées par les figures suivantes qui indiquent le mode de génération de l'acide chlorhydrique, de l'eau et de l'ammoniaque, et ne représentent, pour plus de simplicité, que 2 volumes de gaz ou de vapeur.



On voit qu'il est facile de se rendre compte des contractions

---

(1) Cette notation a été employée par M. Odling (*Quaterly Journal of the Chemical Society*, tome VII, page 1).

(*) La notation $\overset{'''}{Az}\,\overset{'''}{Az}$ indique que l'azote est un radical tribasique, capable de se substituer à 3 volumes d'hydrogène dans le groupe [$H^3 H^3$]. On pourrait expliquer cette propriété de l'azote en supposant qu'il est lui même

que l'expérience signale au moment de la formation de l'eau et de l'ammoniaque, en supposant que ces corps sont engendrés par substitution, que 2 volumes d'hydrogène tiennent la place qu'occupait 1 volume d'oxygène, et que 3 volumes d'hydrogène tiennent la place qu'occupait 1 volume d'azote.

Les remarques que nous venons de faire sur l'état de condensation de l'hydrogène peuvent s'appliquer à d'autres éléments. Ainsi nous savons positivement que l'azote se trouve dans un autre état de condensation, dans le protoxyde, dans le bioxyde d'azote et dans l'ammoniaque : or, il me paraît impossible de ne pas tenir compte de ce fait et de ne pas en conclure que l'azote diffère dans ces trois combinaisons, au point de vue moléculaire. En général, il me paraît que le moment est venu d'abandonner cette opinion que les corps simples affectent la même forme, le même état moléculaire et, disons-le, le même équivalent dans toutes leurs combinaisons. Cette idée s'est accréditée dans les esprits à une époque où l'on ne connaissait ni les phénomènes du dimorphisme ni ceux de l'isomérie. Aujour-

---

formé de 3 atomes juxtaposés et inséparables. S'il en est ainsi, ce que nous appelons l'équivalent de l'azote dans l'ammoniaque représenterait un groupe de 3 atomes $az^3 = \overset{\prime\prime\prime}{Az}$, et la formule de l'ammoniaque serait $H^3 az^3$ (type $M^3 M^3$). Le chlorure de phosphore appartient au même type et dérive du groupe $Cl^3 Cl^3$ par la substitution du radical tribasique phosphore $\overset{\prime\prime\prime}{Ph}$ à 3 équivalents de chlore. Si l'on représente $\overset{\prime\prime\prime}{Ph}$ par p^3, la formule du protochlorure de phosphore devient $Cl^3 p^3$, celle de l'hydrogène-phosphore $H^3 p^3$, et celle de l'acide phosphoreux

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{p}{H} O^2$$
$$\genfrac{}{}{0pt}{}{p}{H} O^2$$
$$\genfrac{}{}{0pt}{}{p}{H} O^2 \text{ etc.}$$

Mais comme cette notation repose sur des considérations qui ne sont pas encore susceptibles d'une démonstration rigoureuse, j'y renonce pour le moment.

d'hui que nous savons que les corps simples ne sont pas toujours identiques avec eux-mêmes quand ils sont libres, pouvons-nous encore admettre qu'ils le sont à l'état de combinaison?

Quoi qu'il en soit, ce fait qu'une seule et même matière peut affecter différents états de condensation, nous est démontré par des exemples familiers à tout le monde. Ne voyons-nous pas la vapeur de soufre posséder à 400 degrés une condensation triple de celle qu'elle montre à 1000 degrés (1), les vapeurs de phosphore et d'arsenic affecter à l'état libre une condensation double de celle que leur assignerait leur analogie avec l'azote, le chlorure de cyanogène liquide et l'éther méthylcyanique se condenser pour ainsi dire sous nos yeux, pour passer à l'état de chlorure de cyanogène solide et d'éther méthylcyanurique? Et qui sait si les différences remarquables d'aspect et de propriétés que nous offrent les modifications du soufre et du phosphore ne sont pas liées à un état de condensation moléculaire différent, comme nous pouvons l'affirmer pour les chlorures de cyanogène? Dans tous les cas, lorsque le chlorure de cyanogène CyCl devient Cy^3Cl^3, il passe du type MM qui représente le premier degré de condensation dans le type M^3M^3, et lorsque l'hydrure d'amandes amères $C^{14}H^6O^2$ se transforme en benzoïne $2[C^{14}H^6O^2]$, elle passe du type MM dans le type M^2M^2.

Il résulte des développements précédents que l'on peut admettre les trois types

$$MM, \quad M^2M^2, \quad M^3M^3,$$

auxquels, sans doute, il faut encore en ajouter d'autres exprimant un état de condensation de la matière plus grand encore. Ainsi, le second et le troisième type peuvent se doubler et se tripler pour constituer les types

$$2M^2M^2, \quad 3M^2M^2, \quad 3M^3M^3.$$

(1) Bineau, *l'Institut*, tome XVI, p. 246. *Voir* aussi Malaguti, *Leçons élémentaires de Chimie*, tome I, p. 113.

On le voit, tous ces types, dans lesquels on peut ranger tant de matières diverses, sont liés entre eux de la manière la plus naturelle par ce principe de condensations successives que nous avons essayé de développer.

Le tableau suivant offre un aperçu de ces idées. Les exemples qui y sont cités montrent les rapports de génération et de dérivation d'un certain nombre de corps inorganiques et organiques. Les seconds ne diffèrent des premiers que par la nature plus ou moins complexe des groupes capables de se substituer (1) :

TYPE MM (*type hydrogène*).

HH	hydrogène libre ;
Cl Cl	chlore libre ;
KK	potassium libre ;
Pt Pt	platine ;
Cy Cy	cyanogène ;
$(C^4 H^5)$ $(C^4 H^5)$ éthyle ;	
	radicaux alcooliques, etc.
Cl H	acide chlorhydrique ;
Cl K	chlorure de potassium ;
Cl Pt	protochlorure de platine ;
Cl $C^4 H^5$	chlorure d'éthyle ;
	éthers simples.
Cl Cy	chlorure de cyanogène.
	chlorures organiques.
$C^4 H^5$ H	hydrure d'éthyle.

Beaucoup d'hydrogènes carbonés, aldéhydes, acétones (Gerhardt).

(1) Si l'hydrogène associé au carbone ne possédait pas cette faculté de condensation qui nous est révélée par l'existence des séries d'hydrogènes carbonés homologues entre eux, la chimie organique n'existerait pas.

Type $M^2 M^2$ (*type eau*).

$O^2 O^2$	oxygène libre;
$S^2 S^2$	soufre à 1000°;
$H^2 O^2$	eau;
$R^2 O^2$	oxydes;
$\begin{matrix} H \\ R \end{matrix} O^2$	hydrates;
$\begin{matrix} SO^2 \\ R \end{matrix} O^2$	sulfates;
$\begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ R \end{matrix} O^2$	acétates;
	sels et éthers des acides monobasiques.
$\begin{matrix} C^4 H^5 \\ H \end{matrix} O^2$	alcool et congénères;
$pt^2 pt^2$	platinicum;
$pt^2 Cl^2$	bichlorure de platine;

Type $2 M^2 M^2$.

$\begin{matrix} C^4 O^4 \\ H^2 \end{matrix} O^4 = \begin{matrix} C^2 O^2 \\ H \end{matrix} O^2 \; \begin{matrix} C^2 O^2 \\ H \end{matrix} O^2$ acide oxalique;

$\begin{matrix} C^2 O^2 \\ H^2 \end{matrix} O^4 =$ acide carbonique.

Acides bibasiques en général.

Type $3 M^2 M^2$.

$S^6 S^6 = 3 (S^2 S^2)$ soufre à 400°;

$\begin{matrix} \overset{'''}{Ph} \\ H^3 \end{matrix} O^6 = 3 \left(\begin{matrix} ph \\ H \end{matrix} O^2 \right)$ ac. phosphoreux;

$3 \left(\begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix} O^2 \right)$ acide cyanurique;

Acides tribasiques en général.

$3 \left(\begin{matrix} fe \\ fe \end{matrix} O^2 \right)$ (*) sesquioxyde de fer;

$3 \left(\begin{matrix} fe \\ SO^2 \end{matrix} O^2 \right)$ sulfate de sesquioxyde de fer.

$\begin{matrix} C^6 H^5 \\ H^3 \end{matrix} O^6$ » glycérine.

(*) Il serait plus simple d'écrire la formule du sesquioxyde de fer $fe^2 O^3$. Mais la composition des aluns semble indiquer que cette formule doit être triplée. En effet, la quantité de sulfate de fer qui correspond (se combine) à un équivalent de sulfate de potasse est $3 \left[\begin{matrix} fe \\ SO^2 \end{matrix} O^2 \right]$.

Type $M^3 M^3$ (*type ammoniaque*).

$\overset{'''}{Az}\overset{'''}{Az}(az^3 az^3)$	azote considéré comme radical tribasique.
$\overset{'''}{Ph}\overset{'''}{Ph}$	phosphore *id.*
$\overset{'''}{Sb}\overset{'''}{Sb}$	antimoine *id.*
$\overset{'''}{Az}H^3$	ammoniaque;
$\overset{'''}{Ph}Cl^3$	protochlorure de phosphore;
$\overset{'''}{Sb}(C^4H^5)^3$	stibéthyle;
Cy^3Cl^3	chlorure de cyanogène solide.

Type $2 M^3 M^3$ (1).

$$2\begin{pmatrix} & CO \\ \overset{'''}{Az} & H \\ & H \end{pmatrix}$$ urée;

$$2\begin{pmatrix} & Pt \\ \overset{'''}{Az} & H \\ & H \end{pmatrix}$$ 1re base de Reiset.

Type $3 M^3 M^3$.

$$3\begin{pmatrix} & Cy \\ \overset{'''}{Az} & H \\ & H \end{pmatrix}$$ cyanuramide (mélamine).

$$3\begin{pmatrix} & Cy \\ \overset{'''}{Az} & Cy \\ & H \end{pmatrix}$$ hydromellon (Gerhardt).

(1) Ce type offre la même condensation que le type $3 M^2 M^2$.

Si maintenant on cherche à définir la constitution moléculaire et la forme de combinaison qu'affectent toutes les matières simples ou composées appartenant à ces différents types, on reconnaît que cette forme est essentiellement *binaire*, et qu'on peut l'exprimer par le symbole ou type général $M^n M^n$. Les valeurs que peut prendre le coefficient n expriment les condensations successives de la matière, la condensation qu'elle affecte dans l'hydrogène libre étant prise pour unité (1).

C'est ainsi que se généralise l'idée des molécules doubles qui n'a d'abord été appliquée qu'à un petit nombre de composés et que je regarde comme un des points fondamentaux des nouvelles théories chimiques. Au fond, cette idée reproduit, rajeunit en quelque sorte ce principe du dualisme qui a été tant discuté dans ces dernières années. Constitution binaire et combinaison par addition d'éléments antagonistes, voilà le dualisme ancien; constitution binaire et combinaison par substitution d'éléments, voilà le dualisme tel qu'on peut l'accepter encore aujourd'hui.

On le voit, les anciennes théories chimiques et les nouvelles, que quelques personnes croyaient séparées par un

---

(1) Il y a un petit nombre de composés qui offrent un état de condensation moins grand que celui qui est représenté par l'hydrogène libre. Tels sont le sel ammoniac, l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, le perchlorure de phosphore, etc. La quantité de sel ammoniac, par exemple, qui correspond à 4 volumes étant représentée par la formule $\frac{AzH^4Cl}{2}$, il faut admettre que les molécules d'acide chlorhydrique HCl et d'ammoniaque H^3Az se coupent en deux au moment où ils se combinent. En raison de cette circonstance il serait peut-être convenable de les représenter par les formules H^2Cl^2 et H^6Az^2, et d'adopter par conséquent la notation suivante :

$$H^4,\ H^2Cl^2,\ H^6Az^2,\ H^4O^2,\ ClH^4Az = 4\text{ vol.}$$

Mais comme les composés dont il s'agit et dont la molécule, exprimée en équivalents entiers, fait 8 volumes de vapeur, sont des exceptions très-peu nombreuses, il vaut mieux conserver la notation actuelle ou celle de M. Gerhardt.

abîme, ne s'excluent pas d'une manière aussi absolue. Aux unes et aux autres se rattachent des théories qu'on a coutume de représenter comme antagonistes et qui ne le sont pas en réalité. Ce sont la théorie des radicaux et celle des substitutions : la première, dégagée de quelques idées accessoires, a trait principalement aux groupes que l'on doit admettre dans les composés organiques ; la seconde considère le mode de combinaison. Elles portent, comme on voit, sur deux points différents, et bien loin de se contredire elles se complètent l'une l'autre.

En terminant je dois dire que je n'attache pas plus d'importance qu'il ne faut aux idées que j'ai essayé de développer et que je suis bien loin de les considérer comme l'expression absolue de la vérité. Dans les sciences physiques, les théories ne doivent point viser si haut. La meilleure est celle qui embrasse le plus grand nombre de faits, qui en rend compte de la manière la plus satisfaisante et qui permet d'en prévoir de nouveaux. Les théories chimiques qui tendent à prévaloir aujourd'hui me paraissent être dans ce cas : elles seront bonnes tant qu'elles demeureront fécondes.

OBSERVATIONS SUR LA SURSATURATION DES DISSOLUTIONS SALINES ;

PAR M. HENRI LOEWEL.

CINQUIÈME MÉMOIRE.

V. — *Dissolutions d'alun de chrome.*

§ 81. L'alun de chrome cristallisé $Cr^2O^3, 3SO^3 + KO, SO^3 + 24HO$ se dissout, comme on sait, dans cinq ou six fois son poids d'eau froide. Cette dissolution a une couleur bleue-violette sale ; si on la concentre par évaporation spontanée sans la chauffer, tout le sel qu'elle contient cristallise

de nouveau en beaux octaèdres; tandis que, si on la chauffe au delà de 60 degrés, surtout si on la fait bouillir et si on la concentre par la chaleur, elle devient verte, et ne donne alors plus de cristaux en se refroidissant. Si on la réduit jusqu'à siccité, elle laisse une masse amorphe, friable, verte.

Diverses opinions ont été émises pour expliquer ces changements dans les propriétés du sel.

D'après M. Hertwig (1), la chaleur fait éprouver une modification aux molécules du sulfate de chrome ou de sesquioxyde de chrome qu'il contient, de façon que l'alun cristallisable bleu-violet et l'alun incristallisable vert, ne seraient que deux modifications isomériques du même sel.

D'après M. Schroetter (2), ce changement de couleur et de propriétés a pour cause une déshydratation partielle que la chaleur fait éprouver au sel. Selon lui, les sulfates de chrome bleu-violet et vert ne sont point des sels isomériques; ils diffèrent en ce que le premier contient une plus grande proportion d'eau combinée que le dernier.

D'après M. Fischer, les deux sels dont l'alun de chrome est composé se séparent totalement lorsqu'on fait bouillir ou qu'on concentre sa dissolution par la chaleur; et c'est cette séparation des deux sels qui serait cause que le sel double ne cristallise pas de nouveau lorsque sa dissolution se refroidit.

M. Jacquelain, dans un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences le 15 mars 1847 (3), n'admet pas que l'alun de chrome cristallisé et l'alun de chrome vert incristallisable soient des sels isomériques. Il prétend qu'à la température de 100 degrés 3 équivalents d'alun de chrome cris-

---

(1) *Annales de Poggendorff*, tome LVI, page 95.

(2) Rapport annuel de Berzelius, 3e année, page 89.

(3) Dont un extrait par l'auteur se trouve dans les *Comptes rendus*, tome XXIV, page 439.

tallisé se déboublent en 2 équivalents de sulfate de potasse qui deviennent libres et se séparent, et en un nouveau sel double vert incristallisable $3(Cr^2O^3, 3SO^3) + KO, SO^3$, qu'il appelle trisulfate de chrome et de potasse, et dont la composition serait effectivement bien différente de celle de l'alun de chrome.

§ **82.** On voit que les opinions émises par ces chimistes, au sujet du phénomène qui nous occupe, sont loin d'être d'accord. Mais d'abord, un dédoublement du sel a-t-il réellement lieu avec séparation de sulfate de potasse lorsque la dissolution de l'alun de chrome devient verte et incristallisable par l'effet de la chaleur? Dans un travail, publié il y a dix ans, j'ai soutenu l'opinion contraire (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, tome VII, page 331); depuis lors j'ai répété avec le plus grand soin mes propres expériences et celles décrites plus tard par M. Jacquelain dans son Mémoire précité (inséré en entier dans la *Revue scientifique*, n° 91, juillet 1847); et je puis affirmer en toute assurance que ces dissolutions vertes, quelque concentrées qu'elles soient, même celles où les cristaux d'alun de chrome ont été simplement liquéfiées dans leur eau de cristallisation à une température de 100 degrés dans un tube scellé, ne déposent jamais la moindre quantité de sulfate de potasse. Le sel qu'elles commencent à déposer, *seulement au bout de quelque temps*, consiste uniquement en petits octaèdres d'alun de chrome qui, peu à peu, est redevenu cristallisable. Il y a plus: non-seulement les dissolutions vertes en question ne déposent jamais de sulfate de potasse, mais l'alun de chrome, en passant à l'état de sel vert incristallisable par l'effet de la chaleur, acquiert la propriété de se combiner avec une nouvelle proportion de ce sel, plus considérable que celle qu'il renferme déjà à l'état cristallisé, ainsi que le prouvent les expériences suivantes.

§ **83.** 1°. J'ai fait dissoudre dans un petit matras, à la chaleur de l'ébullition, 8 grammes de sulfate de potasse

dans 60 grammes d'eau, puis j'y ai ajouté 20 grammes d'alun de chrome cristallisé, et j'ai continué à faire bouillir la dissolution pendant environ une demi-heure. Par cette longue ébullition il s'était évaporé 40 grammes d'eau; conséquemment il n'en restait que 20 grammes pour tenir les deux sels en dissolution. Après son refroidissement, je versai la liqueur verte qui n'avait rien déposé dans une capsule que je recouvris d'une petite cloche de verre, afin qu'elle ne se concentrât pas davantage par évaporation spontanée. Au bout de trois semaines, en transvasant la dissolution, j'ai trouvé au fond de la capsule un dépôt cristallin, peu considérable, que je fis égoutter et que je dépouillai de son eau mère en le pressant à plusieurs reprises entre des doubles de papier joseph. Ce dépôt, examiné avec le plus grand soin, consistait en petits octaèdres d'alun de chrome, et il n'y avait parmi eux *pas la moindre parcelle de sulfate de potasse*. Ainsi, dans cette expérience, une petite quantité d'alun de chrome avait passé peu à peu, dans l'espace de trois semaines, à l'état de sel cristallisable et s'était déposé; mais les 8 grammes de sulfate de potasse sont restés totalement en dissolution dans les 20 grammes d'eau avec le reste de l'alun vert incristallisable.

2°. J'ai fait une dissolution semblable à la précédente en prenant les mêmes quantités de sulfate de potasse, d'alun de chrome cristallisé et d'eau; mais, au lieu d'arrêter l'ébullition lorsque 40 grammes d'eau s'étaient évaporés, je n'ai ôté le petit matras de dessus la lampe que lorsqu'il n'en restait plus qu'environ 4 grammes pour tenir les deux sels en dissolution. J'ai alors versé la liqueur verte dans une large capsule tarée, que j'ai placée sous une cloche à côté d'une autre capsule contenant de la chaux vive pour dessécher l'air. Répandue en couches minces sur les parois de la capsule, elle s'y est promptement réduite à l'état de siccité. Au bout de vingt jours, à des températures variant entre 22 et 28 degrés, le résidu ne perdait plus rien de son

poids et pesait 21^{gr},64. Non-seulement l'eau de dissolution s'était évaporée, mais en sus encore 6^{gr},36 d'eau de cristallisation de l'alun de chrome, soit 31,8 pour 100 de son poids, ou environ 18 équivalents. Ce résidu, qui formait un enduit mince, friable, sur les parois de la capsule, en fut détaché, pulvérisé, et mis dans une petite fiole avec 20 grammes d'eau froide (à environ 24 degrés); il s'y dissolvit totalement en quelques heures par l'agitation. Cette dissolution, d'un vert foncé opaque, jetée sur un filtre, n'y laissa effectivement qu'un très-léger sédiment qui, pressé et séché, ne pesait pas 3 décigrammes. Ainsi les 20 grammes d'eau ont redissous à froid et l'alun de chrome vert incristallisable, en partie déshydraté, et les 8 grammes de sulfate de potasse. Or on sait que 20 grammes d'eau à la température de 25 degrés peuvent à peine dissoudre 2 $\frac{1}{2}$ grammes de sulfate de potasse; il faut donc nécessairement que les deux sels mélangés aient formé une espèce de combinaison très-soluble et d'une certaine stabilité, puisqu'ils ne se sont pas séparés par suite de l'évaporation totale du dissolvant.

Ce n'est qu'à l'état vert incristallisable que l'alun de chrome peut contracter cette combinaison avec une nouvelle proportion de sulfate de potasse, comme le prouve l'expérience suivante.

3°. J'ai fait dissoudre 5 grammes de sulfate de potasse dans 50 grammes d'eau bouillante, et j'ai laissé refroidir la dissolution.

J'ai en outre dissous 12 grammes d'alun de chrome cristallisé dans 72 grammes d'eau froide.

J'ai mêlé ces deux dissolutions froides, et j'ai soumis le tout à l'évaporation spontanée dans une capsule placée sous une cloche où l'air était desséché par de la chaux vive. En se concentrant, la dissolution a déposé de beaux gros octaèdres d'alun de chrome au fond de la capsule, tandis que, sur les parois de celle-ci et jusque par-dessus ses bords, le

sulfate de potasse a formé une espèce de végétation grimpante. Les deux sels dont j'avais mêlé les dissolutions se sont séparés totalement; une très-petite quantité d'alun de chrome avait passé à l'état incristallisable et colorait le sulfate de potasse en vert pâle.

N'ayant pu parvenir à obtenir une combinaison en proportions définies et cristallisable entre ces deux sels, je crois inutile de parler ici des nombreux essais que j'ai faits dans ce but. Je n'ai d'ailleurs rapporté les trois expériences ci-dessus que pour corroborer ce que j'ai dit plus haut, savoir: *que les dissolutions d'alun de chrome, rendues vertes par la chaleur, quelque concentrées qu'elles soient, ne déposent jamais de sulfate de potasse;* et, qu'en conséquence, il n'y a aucune raison pour admettre, dans cette circonstance, un dédoublement du sel comme l'ont prétendu M. Fischer et M. Jacquelain.

§ 84. J'ai constaté et signalé, il y a dix ans (1), d'autres faits qu'il me semble bon de rappeler ici. J'ai trouvé que, lorsqu'on dissout dans l'eau froide soit du sulfate de chrome cristallisé ($Cr^2O^3, 3SO^3 + 15HO$), soit de l'alun de chrome cristallisé, et qu'on ajoute à ces dissolutions bleues-violettes un excès de chlorure de barium dissous, tout l'acide sulfurique contenu dans ces sels est précipité immédiatement à à l'état de sulfate de baryte; en filtrant les dissolutions pour en séparer ce dernier sel, elles ne se troublent plus, même en les faisant bouillir.

Si, au contraire, on fait dissoudre dans l'eau bouillante le sulfate de chrome ou l'alun de chrome cristallisés, les dissolutions sont vertes; et si, *après leur complet refroidissement*, on y ajoute le chlorure de barium, tout l'acide sulfurique n'est pas précipité immédiatement; une partie assez considérable de ce dernier reste dissimulée dans les

---

(1) *Comptes rendus*, tome XX, page 1364, et *Journal de Pharmacie et de Chimie*, tome VII, page 327.

liqueurs. Après avoir été filtrées, elles se troublent de nouveau, surtout en les chauffant et les faisant bouillir; une assez grande quantité de sulfate de baryte se précipite encore, et ce n'est que lorsque l'ébullition a été maintenue pendant quelque temps que tout l'acide sulfurique se trouve séparé à l'état de sulfate de baryte.

Comme la chaleur produit absolument le même effet sur les dissolutions du sulfate de chrome cristallisé non combiné au sulfate de potasse, et sur celles de l'alun de chrome cristallisé, c'est-à-dire comme les solutions bleues-violettes de l'un et de l'autre sel deviennent également vertes et perdent la propriété de cristalliser en les faisant bouillir, et, qu'à l'état vert, elles dissimulent toutes deux une partie de leur acide qnand on les précipite à froid par une solution d'un sel de baryte, il est évident que le sulfate de potasse contenu dans l'alun de chrome n'intervient nullement dans la production des phénomènes dont nous cherchons l'explication; et que, si même un dédoublement de ce sel avait lieu dans cette circonstance, ce dédoublement ne pourrait, en tous cas, pas être regardé comme cause de ces phénomènes.

Il nous seste à examiner les opinions émises par M. Hertwig et par M. Schroetter. Je vais rendre compte d'une série d'expériences que j'ai entreprises dans le but de trouver de nouveaux faits propres à jeter quelque jour sur cette question qui a été très-peu élucidée jusqu'à présent par la controverse à laquelle elle a donné lieu. En effet, quoique les chimistes se servissent généralement des termes de modification violette et de modification verte de l'alun de chrome, ils n'attachent aucun sens précis et bien défini à ces expressions, et les emploient simplement pour distinguer les deux états sous lesquels ce sel peut être obtenu, quel que soit d'ailleurs le changement qui s'opère dans la constitution moléculaire ou l'état d'hydratation du sel violet lorsqu'il passe à l'état de sel vert par l'action de la chaleur.

§ 85. L'alun de chrome cristallisé possède la composition suivante :

$4\,SO^3$	2000,00	32,02
Cr^2O^3	957,00	15,32
KO	588,93	9,43
$24\,HO$	2700,00	43,23
	6245,93	100,00

Ses cristaux s'effleurissent promptement à l'air libre en été. Si on les expose sous une cloche où l'air, à une température de 25 à 30 degrés, est desséché par de la chaux vive ou par de l'acide sulfurique concentré, ils perdent en quelques jours, outre l'eau interposée, encore 21,61 pour 100, ou 12 équivalents de leur eau de cristallisation (1).

Dans les mêmes circonstances, l'alun aluminopotassique ne perd que son eau interposée ; il ne s'effleurit nullement et conserve ses 24 équivalents d'eau.

Lorsque les cristaux d'alun et de chrome ont ainsi perdu 12 équivalents d'eau dans un air sec, aux températures de 25 à 30 degrés, si on les expose ensuite à des températures de plus en plus élevées jusqu'à 80 degrés et même jusqu'à 90 degrés, ils ne perdent plus rien de leur poids ; tandis que l'alun aluminopotassique, dans les mêmes circonstances, perd environ 18 équivalents d'eau, et je n'ai pu constater aucun point d'arrêt bien marqué entre la perte des 12 premiers équivalents et les suivants.

Les cristaux d'alun de chrome auxquels on fait ainsi perdre 12 équivalents d'eau conservent leur forme, leur

(1) Quoique parfaitement secs à l'extérieur, les cristaux sont presque toujours un peu humides à l'intérieur si on les brise, aussi perdent-ils dans cette circonstance jusqu'à 22 et même 23 pour 100 de leur poids. En les pulvérisant et les pressant lestement entre des doubles de papier joseph pour enlever l'eau interposée, j'ai trouvé, dans dix expériences faites avec le sel ainsi desséché, une perte d'eau de cristallisation de 21,74, 21,62, 21,7, 21,56, 21,6, 21,76, 21,5, 21,62, 21,71, 21,67 pour 100 de son poids ; moyenne, 21,64.

structure ; ils prennent une couleur d'un lilas cendré clair ; ils sont friables et se réduisent facilement en poudre en les pressant entre les doigts. Si on les dissout dans l'eau froide, la dissolution a une couleur bleue-violette, et ne dissimule aucune partie de son acide en la précipitant par un sel de baryte. Ainsi ces cristaux, en perdant 12 équivalents ou la moitié de leur eau, même lorsqu'ils ont été ensuite exposés à une température de 80 à 90 degrés, sont restés à l'état d'alun de chrome cristallisable bleu-violet, *s'il n'y a pas eu de fusion aqueuse* (1).

Si l'on expose à une température de 100 degrés ces cristaux déjà privés de 12 équivalents d'eau, leur poids recommence à diminuer peu à peu par une nouvelle perte d'eau, et leur couleur passe en même temps du lilas cendré au vert. En n'élevant ensuite que graduellement la température à mesure que le sel diminue de poids (pour éviter toute fusion aqueuse par l'effet d'une chaleur trop brusque), on parvient à expulser totalement, entre 300 et 350 degrés, les 12 derniers équivalents d'eau. Les cristaux prennent un peu de retrait, mais ils conservent leur forme; ils sont verts, et si, dans cet état anhydre, on les met dans l'eau bouillante, ils s'y dissolvent complétement par quelques minutes d'ébullition.

A une température un peu supérieure à 350 degrés, leur couleur passe promptement au vert-jaunâtre ; il se fait alors une modification dans leur état moléculaire, car ils deviennent tout à fait insolubles dans l'eau bouillante, quoique, par suite de cette nouvelle élévation de température dans la plupart des cas que j'ai observés, le sel n'eût perdu que quelques millièmes de son poids d'acide sulfurique en éprouvant un commencement de décomposition.

(1) Si l'on exposait immédiatement les cristaux d'alun de chrome à une température de 80 à 90 degrés, ils éprouveraient une fusion aqueuse partielle, et les résultats seraient alors tout autres.

J'ai trouvé que, dans les mêmes circonstances, l'alun aluminopotassique n'éprouve pas cette modification dans son état moléculaire. Les cristaux de ce sel, déshydratés peu à peu complétement par une chaleur élevée graduellement jusqu'à 350 degrés, puis maintenus pendant plusieurs heures à celle de 360 à 400 degrés, se sont toujours redissous par cinq à dix minutes d'ébullition dans l'eau; seulement les dissolutions étaient rendues louches par un peu de sel basique non dissous lorsqu'il y avait eu commencement de décomposition.

Il résulte de ces expériences que dès que les cristaux d'alun de chrome sont exposés à une température suffisamment élevée pour leur faire perdre plus de 12 équivalents d'eau, leur couleur passe au vert. J'ajouterai qu'ayant plusieurs fois arrêté les opérations lorsque les cristaux avaient perdu en tout 15 à 18 équivalents d'eau à une chaleur de 100 à 110 degrés, et les ayant ensuite traités par l'eau froide, ils ont toujours donné des dissolutions vertes qui dissimulaient une certaine partie de leur acide si on les précipitait à froid par un sel de baryte.

§ 86. J'ai introduit de petits cristaux et fragments de cristaux d'alun de chrome, secs, mais nullement effleuris, dans un tube de verre de 1 centimètre de diamètre, fermé à un bout, et j'ai scellé à la lampe l'autre bout; puis j'ai plongé le tube dans l'eau bouillante. L'alun de chrome s'est bientôt liquéfié totalement dans son eau de cristallisation. Au bout d'une demi-heure, j'ai retiré le tube de l'eau bouillante, je l'ai laissé se refroidir, puis, après en avoir brisé le bout, j'en ai sorti une quantité exactement pesée de la liqueur sirupeuse verte qu'il renfermait, et j'ai placé immédiatement la capsule dans laquelle je l'avais versée sous une cloche de verre, à côté d'une autre capsule contenant de la chaux vive pour dessécher l'air. Cette liqueur verte, dont le poids était de $15^{gr},58$ et qui représentait exacte-

ment $15^{gr},58$ d'alun de chrome cristallisé (1), répandue en couches minces sur les parois de la capsule, s'y est desséchée assez promptement à des températures variant entre 25 et 30 degrés. Au bout de dix à douze jours, le résidu vert foncé luisant ne perdait plus de son poids dans l'air sec aux mêmes températures; il pesait $10^{gr},4$. Ainsi les $15^{gr},58$ de sel à l'état vert avaient perdu $5^{gr},18$ d'eau, ou 33,24 pour 100 de leur poids, ce qui représente un peu plus de 18 équivalents (18 équivalents = 32,42 pour 100).

Nous avons vu plus haut que l'alun de chrome cristallisé, exposé à la température de 25 à 30 degrés dans un air sec, ne perdait que 12 équivalents d'eau et restait à l'état de sel cristallisable bleu-violet; il faut donc qu'en se transformant en sel vert incristallisable à la température de 100 degrés, la chaleur ait fait sortir de la combinaison et rendu libres encore 6 équivalents d'eau au moins, outre ces 12 premiers équivalents avec lesquels ils ont pu s'évaporer spontanément dans l'air sec à 25 ou 30 degrés.

En considérant simplement comme eau de cristallisation les 12 premiers équivalents dont la perte ne change pas les propriétés du sel cristallisé, l'expérience ci-dessus rapportée prouve que ce dernier perd en outre encore au moins 6 équivalents d'eau *nécessaires à sa constitution* lorsqu'il passe à l'état de sel vert incristallisable; et que réellement, ainsi que l'a prétendu M. Schroetter, d'après une expérience que Berzelius avait trouvée peu concluante, le sel bleu-violet et le sel vert contiennent des quantités différentes d'eau combinée.

§ 87. Une température de 100 degrés n'est pas nécessaire pour faire passer l'alun de chrome cristallisé à l'état de sel vert incristallisable; on sait depuis longtemps que ses dissolutions deviennent vertes lorsqu'on les chauffe à envi-

---

(1) Puisque, dans le tube scellé où la liquéfaction du sel s'est opérée, aucune partie de son eau de cristallisation n'a pu s'évaporer.

ron 60 à 70 degrés. Si on les maintient pendant plusieurs jours à cette température pour faire passer à l'état de sel incristallisable tout l'alun qu'elles contiennent et qu'on les évapore ensuite à siccité à la même température, on trouve également que, dans cette circonstance, l'alun cristallisé a perdu plus de 18 équivalents d'eau.

Ce qu'il y a de remarquable, c'est que tant que la structure moléculaire des cristaux reste intacte (1) pendant qu'ils perdent peu à peu les 12 premiers équivalents d'eau dans un air sec, une élévation de température subséquente, poussée même jusqu'au delà de 80 degrés, est incapable de faire dégager aucune partie de l'eau nécessaire à la constitution du sel bleu-violet; tandis que, lorsque ce sel est dissous ou lorsque la structure des cristaux est détruite par un commencement de fusion aqueuse (qui est aussi une dissolution du sel dans son eau de cristallisation), une température de 60 à 70 degrés est suffisante pour en expulser encore quelques équivalents d'eau en sus des 12 premiers équivalents, et à le faire passer à la modification verte.

§ 88. Quand l'alun de chrome en dissolution a ainsi perdu, par l'action de la chaleur, ces 6 à 7 équivalents d'eau qui sont nécessaires à sa constitution comme sel cristallisable, il ne reprend pas immédiatement cette eau lorsque la dissolution se refroidit, mais il reste pendant un laps de temps plus ou moins long à l'état de sel vert incristallisable; ce n'est que lentement et successivement que les molécules salines dissoutes s'hydratent et passent peu à peu de nouveau à l'état de sel bleu-violet cristallisable.

Quand on liquéfie des cristaux d'alun de chrome dans leur eau de cristallisation à la température de 100 degrés dans un tube de verre scellé, la liqueur sirupeuse verte ne dépose pas de cristaux, non-seulement en reprenant la tem-

(1) La simple pulvérisation des cristaux ne détruit pas cette structure.

pérature ordinaire de l'atmosphère, mais même si on l'expose, immédiatement après, à un froid de — 20 degrés en plongeant le tube qui la contient dans un mélange de glace pilée et de sel pendant plus d'une heure. Elle devient plus visqueuse, plus épaisse sous l'action de ce grand froid, mais elle reprend sa fluidité première lorsque le tube, sorti du mélange réfrigérant, reprend la température de l'air ambiant. Si l'on casse alors le bout du tube et si l'on verse la liqueur sur un filtre, elle passe totalement sans laisser le moindre dépôt de sel sur le filtre.

Si l'on verse cette liqueur verte dans une capsule que l'on place sous une cloche de verre à côté d'une autre capsule contenant de l'eau pour saturer d'humidité l'air de la cloche et empêcher la liqueur verte de se concentrer et se dessécher, on voit que ce n'est qu'au bout de deux à trois jours qu'elle commence à déposer un peu d'alun de chrome en petits octaèdres pulvérulents. La quantité de ce sel augmente très-peu d'un jour à l'autre, et, au bout de deux à trois semaines, elle représente tout ou plus 15 à 25 pour 100 du poids des cristaux liquéfiés.

La même chose a lieu quand on dissout les cristaux d'alun de chrome dans deux ou trois fois leur poids d'eau, et qu'après vingt à trente minutes d'ébullition on laisse refroidir les liqueurs vertes. Ces dissolutions très-concentrées ne commencent aussi à déposer des cristaux qu'au bout de quelques jours, et la cristallisation fait des progrès si lents, qu'après deux mois elle équivaut tout au plus à 50 ou 60 pour 100 du poids du sel dissous.

Dans ces deux cas, à mesure que les molécules salines s'hydratent peu à peu et se combinent de nouveau avec les 18 équivalents environ d'eau que la chaleur en avait évincés, elles se réunissent pour former des cristaux; et cette régénération de l'alun cristallisable n'a pas seulement lieu à la basse température de + 2 degrés, comme le dit

M. Jacquelain (1), mais même en été, lorsque le thermomètre se maintient entre 20 et 30 degrés.

§ 89. Quand on liquéfie dans leur eau de cristallisation, à la température de 100 degrés, les cristaux d'alun de chrome renfermés dans des tubes de verre scellés à la lampe; ou bien, quand on les fait dissoudre dans des fioles à la chaleur de l'ébullition, dans leur poids ou le double de leur poids d'eau, et qu'on bouche les fioles lorsque les dissolutions sont encore bouillantes, ces liqueurs vertes, ainsi refroidies et conservées à l'abri du contact de l'air, ne cristallisent pas pendant très-longtemps, même en les agitant vivement. Mais si, au bout d'un à deux mois, on brise le bout des tubes, ou si l'on débouche alors les fioles, les dissolutions déposent promptement une grande quantité de cristaux d'alun de chrome dès qu'elles sont mises en contact avec l'air atmosphérique. Il suit de là que, même à l'abri du contact de l'air, les molécules salines s'hydratent de nouveau peu à peu et reprennent les 6 équivalents environ d'eau de constitution que la chaleur leur avait fait perdre; mais elles ne peuvent pas se grouper et se combiner avec les 12 équivalents d'eau de cristallisation nécessaires pour former des cristaux, comme cela a lieu quand ces liqueurs vertes concentrées sont exposées à l'air libre. Ainsi ces dissolutions se trouvent alors à l'état de sursaturation tant que le contact de l'air ne détermine pas la cristallisation. Je conserve depuis plusieurs années de ces dissolutions d'alun de chrome dans moitié de son poids, dans un poids égal et dans le double de son poids d'eau faites à la température de 100 degrés dans de gros tubes de verre scellés à la lampe; elles n'ont rien déposé pendant tout ce temps, à toutes les températures entre 0 et + 30 degrés.

§ 90. Comme le passage de l'état de sel cristallisable à

(1) *Comptes rendus*, tome XXIV, page 440.

l'état de sel incristallisable vert, par suite d'une élévation de la température des dissolutions, n'a pas seulement pour effet de déshydrater partiellement les molécules salines dissoutes, mais encore de leur faire subir une certaine modification dans leur constitution moléculaire qui les prive de la propriété de reprendre immédiatement cette eau dès que la température baisse, et comme d'ailleurs les propriétés chimiques du sel sont aussi altérées notablement (1), il me semble qu'il n'y a aucune raison pour ne pas continuer de se servir des dénominations de *modification violette* et de *modification verte* pour désigner les deux états sous lesquels nous obtenons l'alun de chrome.

§ 91. Quand on a liquéfié dans un tube scellé, à la température de 100 degrés, des cristaux d'alun de chrome dans leur eau de cristallisation, si l'on élève ensuite la température jusqu'à 200 degrés, la liqueur verte reste parfaitement fluide et ne dépose rien. A cette haute température l'alun de chrome ne se décompose pas en acide sulfurique libre, en bisulfate de potasse et en un sel basique insoluble, comme le fait l'alun aluminopotassique dans les mêmes circonstances.

OBSERVATIONS SUR LA SOLUBILITÉ DU CARBONATE DE SOUDE;

PAR M. HENRI LOEWEL.

Dans la Note intitulée : *Remarque à l'occasion d'une Note de M. Payen, relative à la solubilité du carbonate de soude,* insérée dans les *Annales de Chimie et de Physique,* t. XLIII, p. 488, se trouve le paragraphe suivant : « M. Payen s'est empressé de reconnaître que cette

(1) La manière différente dont se comportent les dissolutions bleues-violettes et les dissolutions vertes, quand on les précipite à froid par un sel de baryte.

» réclamation est parfaitement fondée, ajou
» que le maximum de solubilité, correspond
» M. Loewel, à 34 degrés, paraîtrait plutôt
» 38 degrés, puisqu'à cette température 100
» dissolvent 1700 *parties* de sel cristallisé, et
» 548 *parties* à 34 degrés. »

Il y a ici une erreur de chiffres que je vais d'a fier. J'ai trouvé (§ 54 de mon deuxième Mémoi dissolution saturée de carbonate de soude à la te de 38 degrés, contient sur 100 parties d'eau 51,6 de sel anhydre ou 1142,17 parties de sel cristallisé et non 1700 parties.

Quant à la richesse d'une dissolution du même rée à la température de 34 degrés, je ne l'ai pas déte mais j'ai dit (§ 55 du même Mémoire) : *On voit que solution saturée à* 104 *degrés, point de son ébulliti moins riche que celle qui est saturée à* 38 *degrés, bablement c'est à* 34 *degrés, température à laque cristaux se liquéfient dans leur eau de cristallis qu'elle contiendrait le plus de sel.* En tous cas, le de 548 parties de sel cristallisé que dissoudraient 100 p d'eau, à la température de 34 degrés, n'a pas été donn moi, et il est certainement inexact.

En ce qui concerne le point du maximum de solubi voici les observations que je prends la liberté de soum à M. Payen :

Quand on fait bouillir pendant quelque temps, une fiole, une dissolution saturée de carbonate de so la température de 104 degrés, elle dépose peu à p mesure qu'elle se concentre, des cristaux qui sont monohydraté. Si on laisse ensuite refroidir la dissol dans cette fiole bouchée, à l'abri du contact de l'air, seulement elle ne dépose pas de nouveaux cristaux, si on l'agite de temps en temps, elle redissout peu une partie du sel qu'elle avait déposé à son point d'é

tion. Cette dissolution doit évidemment être considérée comme contenant le carbonate de soude à l'état monohydraté, et c'est précisément ce sel monohydraté qui jouit de la propriété d'être moins soluble dans l'eau à la température de 104 degrés qu'à celle de 38 degrés. Mais son point de plus grande solubilité n'est ni à 38, ni à 36, ni même à 34 degrés, comme je l'avais d'abord pensé, puisqu'au-dessous de cette température la dissolution continue encore à redissoudre du sel monohydraté. J'ai trouvé (§ 56 du même Mémoire) qu'une dissolution qui s'était refroidie, comme je viens de le dire, et qui avait redissous une assez grande quantité de sel monohydraté à des températures variant entre 15 et 20 degrés, contenait sur 100 parties d'eau 52,41 parties de carbonate de soude anhydre ou environ 1290 parties de ce sel cristallisé à 10HO. Elle contenait donc plus de sel en dissolution à la température d'environ 17 à 18 degrés que n'en contient une dissolution saturée à la température de 38 degrés. Malheureusement il est impossible de savoir si la solubilité du sel monohydraté irait toujours en augmentant à mesure que la température baisse et s'approche de 0 degré; ordinairement, lorsqu'on expose ces fioles à des températures inférieures à 15 degrés et qu'on les agite, le sel monohydraté devient subitement opaque, sa constitution moléculaire change, et la dissolution, au lieu de continuer à redissoudre du sel, dépose alors des cristaux soit de sel à 7HOa, soit de sel à 7HOb, soit de sel à 10HO, qui ont tous des solubilités defférentes, et dont le plus soluble (le sel à 7HOa) l'est cependant moins que le sel monohydraté. Contrairement à ce qui a lieu avec ce sel monohydraté, la solubilité des sels à 7HOa, à 7HOb et à 10HO va en augmentant de 0 degré à 30 degrés; mais aux températures supérieures à 34 degrés, ils paraissent tous passer à l'état de sel monohydraté, et ils prennent alors la marche de solubilité rétrograde de ce dernier. Ainsi, d'après les résultats de mes recherches, le carbonate de soude possède

au moins quatre solubilités différentes, selon la constitution moléculaire et l'état d'hydratation sous lesquels il se trouve.

REMARQUE DE M. PAYEN.

Il me paraît résulter des curieuses observations de M. H. Loewel que le carbonate de soude peut, dans deux circonstances bien caractérisées, présenter des maxima de solubilité différents :

L'un observé par M. Loewel pendant le refroidissement, et qui aurait lieu à + 15 degrés ou même au-dessous;

L'autre qui se réaliserait pendant l'élévation de la température et pour un sel dont la composition relativement à la proportion d'eau serait différente peut-être.

Il y aurait un grand intérêt à déterminer aussi exactement que possible ces deux maxima.

M. H. Loewel s'est occupé avec trop de soin et de succès de cette question pour ne pas avoir acquis le droit d'y attacher seul son nom et de la résoudre.

MÉMOIRE SUR LES ÉTHERS PHOSPHORIQUES;

Par M. Philippe de CLERMONT.

M. Würtz m'ayant engagé à étudier l'action de l'iodure d'éthyle sur différents sels d'argent, j'ai pu obtenir en travaillant à son laboratoire, sous sa bienveillante direction, les résultats suivants :

En mettant l'iodure d'éthyle pur et sec en contact avec du pyrophosphate d'argent parfaitement desséché, le mélange s'échauffe, et la masse jaunit et devient compacte. Il est nécessaire de chauffer les matières au bain-marie dans

un matras d'essayeur scellé à la lampe, pour achever la réaction. Pour le succès de cette expérience, il est important de mettre un excès de sel d'argent; autrement l'iodure d'éthyle est décomposé, et l'on obtient une masse acide imprégnée d'iode, dont on se débarrasse difficilement. Quand la réaction est achevée, on reprend par l'éther sulfurique pur; la masse s'y délaye parfaitement bien. Le liquide est filtré pour le séparer de l'iodure d'argent. On enlève l'éther sulfurique en distillant au bain-marie : on obtient ainsi un liquide visqueux, dans lequel on fait passer un courant d'air sec à 130 degrés environ; enfin on chauffe dans le vide à 140 degrés, pour enlever les dernières portions d'éther sulfurique et d'éther iodhydrique. Voici l'analyse de l'éther pyrophosphorique ainsi obtenu dans deux opérations distinctes :

Matière de la première opération.

I. $0^{gr},369$ de matière ont donné 0,223 d'eau et 0,456 d'acide carbonique.

II. $1^{gr},046$ de matière ont donné 0,810 de phosphate de magnésie.

Matière de la seconde opération.

III. $0^{gr},345$ de matière ont donné 0,228 d'eau et 0,4265 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.			
	I.	II.	III.	Théorie.
Carbone	33,70	»	33,73	33,01
Hydrogène	6,71	»	7,34	6,88
Acide phosphorique.	»	49,30	»	49,10

et conduisent à la formule

$$(2C^4H^5O)PO^5.$$

Le liquide de la première opération avait une densité de 1,172 à 17 degrés.

Le liquide de la seconde opération avait une densité de 1,175 à 17 degrés et de 1,191 à 0 degré.

La réaction qui donne naissance à l'éther pyrophosphorique est une double décomposition, très-nette, du genre de celles qui se passent entre deux sels métalliques. Deux molécules d'iodure d'éthyle agissent sur une molécule de pyrophosphate d'argent : il se forme deux molécules d'iodure d'argent et une molécule de pyrophosphate d'éthyle,

$$PO^5 . 2\,AgO + 2(C^4H^5I) = 2\,AgI + (2\,C^4H^5O)\,PO^5.$$

L'éther pyrophosphorique est un liquide visqueux, d'une saveur brûlante, d'une odeur particulière, se dissolvant dans l'eau, l'alcool et l'éther; il devient promptement acide au contact de l'air. Une petite portion de cet éther, exposée pendant quelques jours à l'air, a absorbé jusqu'à 14 pour 100 de son poids d'eau.

Il dissout un peu d'iodure d'argent et le dépose à la longue sous forme de petits cristaux. La potasse le décompose en l'acidifiant, et il se forme un sel déliquescent et cristallin, probablement de l'éthylphosphate de potasse. Quand on l'expose à la flamme d'une lampe à alcool, il brûle avec une flamme blanchâtre et en répandant des vapeurs blanches. Il n'est pas volatil sans décomposition. Vers 200 à 210 degrés, il se charbonne et devient acide, en même temps il distille un liquide incolore qui, soumis à l'analyse, a donné la composition de l'éther phosphorique.

$0^{gr},4915$ de matière ont donné 0,366 d'eau et 0,698 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone............	38,73	39,14
Hydrogène.........	8,27	8,39

et s'accordent avec la formule

$$(3\,C^4H^5O)PO^5.$$

L'éther pyrophosphorique avait d'abord été obtenu au laboratoire de M. Würtz par M. Moschnine.

L'iodure d'éthyle agit également sur le phosphate d'argent tribasique; la réaction est faible à froid, et pour la compléter, il faut chauffer au bain-marie. On réussit le mieux dans cette opération en prenant 3 équivalents d'iodure d'éthyle pour équivalent de phosphate d'argent. On traite le mélange par l'éther sulfurique, qu'on enlève ensuite en distillant. Le liquide qu'on obtient est chauffé jusqu'à 160 degrés au bain d'huile : à cette température il ne bout pas encore; ensuite on le distille dans le vide et l'on recueille ce qui passe jusqu'à 140 degrés, c'est l'éther phosphorique. Le résidu non volatil est un liquide très-visqueux et très-acide, qui absorbe promptement l'humidité de l'air.

Voici l'analyse du produit distillé dans le vide :

0gr,3665 de matière ont donné 0,277 d'eau et 0,526 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes:

	Expérience.	Théorie.
Carbone...........	3 9,14	39,48
Hydrogène..........	8,39	8,22

et conduisent à la formule

$$(3\,C^4H^5O)PO^5.$$

Un moyen plus simple d'obtenir l'éther phosphorique, consiste à distiller au bain d'huile le liquide débarrassé d'éther sulfurique et d'éther iodhydrique. Vers 210 degrés, il passe un liquide incolore qui est de l'éther phosphorique pur.

Ce liquide, soumis à l'analyse, a donné le résultat suivant :

0gr,5035 de matière ont donné 0,384 d'eau et 0,7255 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	39,40	39,48
Hydrogène	8,47	8,22

et s'accordent avec la formule

$$(3C^4H^5O)PO^5.$$

Cet éther est un liquide incolore, fluide, tachant le papier à la manière d'une huile, d'une odeur particulière, ressemblant à celle d'éther pyrophosphorique, d'une saveur brûlante, se mêlant à l'eau et devenant acide. Chauffé sur une lame de platine, il s'enflamme et brûle avec une flamme blanchâtre, en répandant des fumées blanches. Sa densité est de 1,086 à la température de 0 degré.

Il n'a pas été possible de déterminer son point d'ébullition exact; il commence à bouillir vers 210 degrés, mais le thermomètre monte rapidement à 240 et 250 degrés. A cette température il se charbonne et laisse un résidu acide.

C'est à cette cause qu'il faut attribuer la difficulté d'obtenir une détermination de densité de sa vapeur.

Toutes celles qui ont été faites étaient rendues incalculables par la présence d'un gaz inflammable, provenant de la décomposition de l'éther.

D'après l'une de ces expériences, la densité de vapeur serait égale à 8,013.

Ce chiffre se déduit des déterminations suivantes :

Température du bain	255°,5
Température de l'air	12°
Excès de poids du ballon	$0^{gr},636$
Capacité du ballon	$155^{cc},5$
Air restant et gaz	$2^{cc},3$
Baromètre	$766^{mm},4$

La densité théorique est de 6,302, l'équivalent correspondant à 4 volumes de vapeur.

L'ammoniaque, à la température ordinaire, n'a pas d'action sur l'éther phosphorique. A une température plus élevée, elle le décompose.

Pour faire cette expérience, on enferme dans un tube scellé à la lampe de l'éther phosphorique et une solution d'ammoniaque dans de l'alcool absolu, et on fait chauffer au bain d'huile jusqu'à 250 degrés environ.

En évaporant au bain-marie le liquide ainsi chauffé, on chasse l'alcool, et il reste un liquide qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline. Ces cristaux, comprimés entre du papier et humectés d'un peu d'éther, deviennent parfaitement blancs et présentent la composition de l'éthylphosphate d'ammoniaque.

Des analyses faites avec de la substance obtenue dans trois opérations différentes ont donné les résultats suivants :

I. $0^{gr},290$ de matière ont donné 0,226 d'eau et 0,299 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},667$ de matière ont donné 0,4925 d'eau et 0,690 d'acide carbonique.

III. $0^{gr},413$ de matière ont donné 0,322 d'eau et 0,4275 d'acide carbonique.

IV. $0^{gr},4125$ de matière ont donné 0,041 d'ammoniaque.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.				
	I.	II.	III.	IV.	Théorie.
Carbone ...	28,11	28,21	28,23	»	27,90
Hydrogène..	8,65	8,20	8,66	»	8,13
Azote......	»	»	»	8,24	8,13

qui se rapprochent de ceux que donne la formule

$$(2\,C^4H^5O)NH^4O.PO^5.$$

Si l'on s'arrange de façon à recueillir avec l'alcool les produits volatils qui se dégagent en même temps, on trouve qu'à côté de l'ammoniaque en excès qui n'avait pas agi sur

C[illegible] il s'est produit de l'éthylammine; il [illegible] d'obtenir avec cette éthylammine, la réaction [illegible]ristique qu'elle présente, quand on la combine au bichlorure de platine.

La réaction qui donne naissance à ces deux corps peut être exprimée de la manière suivante :

$$3(C^4H^5O)PO^5 + 2NH^3 = (2C^4H^5O)NH^4O.PO^5 + C^4H^7N.$$

On obtient très-facilement l'éther carbonique par la méthode qui a servi à préparer les éthers précédents.

En faisant réagir 12 grammes d'iodure d'éthyle sur autant de grammes de carbonate d'argent, il se forme, par double décomposition, de l'iodure d'argent et de l'éther carbonique. Il est bon d'employer 1 équivalent d'iodure d'éthyle pour 1 équivalent de carbonate d'argent, car l'excès du sel d'argent se décompose dans ces circonstances, et l'on a un dégagement d'acide carbonique qui peut compromettre le succès de l'expérience.

Quand la masse est devenue solide et pulvérulente, on distille au bain d'huile pour séparer la matière volatile de l'iodure d'argent; il distille un liquide dont la plus grande partie, après avoir été redistillée, bouillait à 126 degrés. Le liquide obtenu est très-fluide, possède une saveur brûlante, une odeur aromatique agréable, et brûle avec une flamme bleuâtre. En voici l'analyse :

$0^{gr},3085$ de matière ont donné 0,2375 d'eau et 0,5715 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	50,50	50,84
Hydrogène	8,55	8,47

et conduisent à la formule

$$CO^2.C^4H^5O.$$

FAITS POUR SERVIR A L'HISTOIRE DE L'ALCOOL BUTYLIQUE;

PAR M. EDMOND HUMANN.

Je me propose de décrire dans cette Note le mercaptan butylique et l'uréthane composés, que j'ai récemment obtenus au laboratoire de M. Wurtz.

Mercaptan butylique.

Le mercaptan butylique est un des composés de la série butylique que l'on obtient le plus facilement. On le prépare en distillant au bain-marie un mélange d'une dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium et d'une dissolution concentrée de sulfobutylate de potasse pur, et en ayant soin de recevoir le produit dans un ballon bien refroidi. On décante le produit huileux qui s'y est condensé, on le met en digestion avec du chlorure de calcium, puis on le distille avec un thermomètre, en recueillant ce qui passe entre 85 et 95 degrés.

La réaction qui donne naissance au mercaptan butylique est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{\begin{matrix}C^8H^9O\\ KO\end{matrix}, 2SO^3}_{\text{Sulfobutylate de potasse.}} + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\} S^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^8H^9\\ H\end{matrix}\right\} S^2}_{\text{Mercaptan butylique.}} + 2(SO^3KO).$$

Ainsi préparé, ce composé forme un liquide incolore, très-mobile, plus léger que l'eau et doué de cette odeur désagréable qui caractérise les mercaptans.

Sa densité à l'état liquide est de 0,848 à la température de 11°,5.

A l'état de vapeur, sa densité a été trouvée égale à 3,10. Ce chiffre se déduit des expériences suivantes :

Température du bain	200°
Température de l'air..........	23°
Excès du poids du ballon......	$0^{gr},283$
Baromètre..................	$761^{mm},5$
Air restant.................	0°
Capacité du ballon	$243^{cc},5$

La densité théorique serait de 3,11, l'équivalent correspondant à 4 volumes de vapeur.

Le mercaptan butylique bout à 88 degrés; il est très-inflammable et brûle avec une flamme bleue et très-éclairante. Il est fort peu soluble dans l'eau, se mêle en toutes proportions à l'alcool et l'éther, et est sans réaction sur les couleurs végétales. Il dissout le soufre et l'iode.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^8H^{10}S^2 = \left.\begin{matrix} C^8H^9 \\ H \end{matrix}\right\} S^2,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

I. $0^{gr},241$ de matière brûlés avec de l'oxyde de cuivre m'ont donné 0,2555 d'eau et 0,4745 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},2605$ de matière m'ont donné 0,2658 d'eau et 0,508 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.		Théorie.	
	I.	II.		
Carbone.......	53,52	53,16	C^8.....	53,33
Hydrogène.....	11,71	11,32	H^{10}....	11,11
Soufre........	»	»	S^2.....	35,56
				100,00

L'acide azotique étendu exerce une action très-énergique sur le mercaptan butylique; la liqueur devient rouge par la production d'une certaine quantité de deutoxyde d'azote qui s'y dissout, mais elle se décolore quand on la chauffe, et l'on trouve à la surface un liquide oléagineux.

Le mercaptan butylique donne avec les oxydes métalliques, comme tous les mercaptans, des composés dans lesquels l'hydrogène est remplacé par un équivalent de métal.

Ainsi, en chauffant du mercaptan butylique avec du potassium, il s'en dégage de l'hydrogène et il se forme une matière blanche, grenue, soluble dans l'alcool $\left.\begin{matrix} C^8H^9 \\ K \end{matrix}\right\} S^2$ (alcool butylsulfopotassique.)

De même, en versant une solution alcoolique de mercaptan butylique dans de l'acétate de plomb, il se forme un précipité jaune cristallin $\left.\begin{matrix} C^8H^9 \\ Pb \end{matrix}\right\} S^2$.

La combinaison du mercaptan butylique avec l'oxyde rouge de mercure, s'effectue avec un grand dégagement de chaleur et donne naissance au *butylmercaptide de mercure* ou à *l'alcool butylsulfomercurique,* d'après l'équation

$$\left.\begin{matrix} C^8H^9 \\ H \end{matrix}\right\} S^2 + HgO = HO + \left.\begin{matrix} C^8H^9 \\ Hg \end{matrix}\right\} S^2.$$

La meilleure manière de l'obtenir consiste à verser peu à peu une solution alcoolique de mercaptan butylique sur de l'oxyde rouge de mercure. Il y a immédiatement combinaison des deux corps avec élévation de température, et il se forme une substance blanche.

On la dissout dans l'alcool bouillant qui laisse déposer par le refroidissement des paillettes blanches, nacrées, très-fusibles et grasses au toucher. Traitées par l'hydrogène sulfuré, elles se décomposent; il se forme du sulfure de mercure et du mercaptan butylique.

La combinaison du mercaptan butylique avec l'oxyde rouge de mercure peut être représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^8H^9 \\ Hg \end{matrix}\right\} S^2,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

I. 0^{gr},3645 de matière brûlés avec de l'oxyde de cuivre m'ont donné 0,1645 d'eau et 0,343 d'acide carbonique.

II. $0^{gr},264$ de matière brûlés avec de la chaux m'ont donné 0,138 de mercure métallique.

III. $0^{gr},533$ de matière m'ont donné 0,283 de mercure métallique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expériences.			Théorie.	
	I.	II.	III.		
Carbone....	25,78	»	»	C^8...	25,39
Hydrogène..	5,01	»	»	H^9...	4,76
Mercure....	»	52,22	52,88	Hg..	52,91
Soufre.....	»	»	»	S^2...	16,94
					100,00

Le mercaptan butylique se combine également avec d'autres oxydes métalliques. Ainsi il précipite l'acétate de cuivre en blanc, le perchlorure d'or en blanc.

Uréthane butylique.

Pour obtenir l'uréthane butylique, j'ai suivi le procédé de M. Wurtz, qui consiste, comme on le sait, à faire agir le chlorure de cyanogène, gazeux ou liquide, sur l'alcool correspondant.

La réaction s'accomplit comme le montrent les équations suivantes :

$$\underbrace{2(C^8H^{10}O^2)}_{\text{Alcool butylique.}} + C^2AzCl = \underbrace{C^{10}H^{11}AzO^4}_{\text{Uréthane butyl.}} + \underbrace{ClC^8H^9}_{\text{Chlorure de butyle.}}$$

$$2(C^8H^{10}O^2) + C^2AzCl + 2HO = \underbrace{C^{18}H^{18}O^6}_{\text{Éther butylcarbon.}} + AzH^4Cl.$$

La meilleure manière de l'obtenir, consiste à verser du chlorure de cyanogène liquide dans de l'alcool butylique. La réaction s'accomplit rapidement à chaud, et au bout de quelque temps à la température ordinaire. Elle est ordinairement accusée par une masse de cristaux de sel ammoniac

qui se forment au sein de la liqueur, dans le cas où l'alcool butylique renfermait un peu d'eau. Elle est terminée lorsque l'odeur du chlorure de cyanogène a entièrement disparu. Pour l'activer, on fait bien de chauffer le tout au bain-marie, dans un tube scellé à la lampe. Après le refroidissement, on exprime bien les cristaux, on introduit le liquide dans une cornue et l'on distille. Quand les deux tiers du liquide ont à peu près distillé, on change de récipient, et l'on recueille à part ce qui passe au-dessus de 220 degrés.

C'est un liquide oléagineux, qui se solidifie par le refroidissement, et se prend en partie dans le col de la cornue en une masse cristalline, brillante et grasse au toucher, qui constitue l'uréthane butylique. On la recueille avec soin et on la comprime entre des feuilles de papier joseph; on la purifie enfin en la faisant cristalliser dans l'alcool bouillant.

Ainsi préparée, l'uréthane butylique se présente sous la forme de belles paillettes nacrées, très-brillantes et grasses au toucher, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther; elles fondent à une très-douce chaleur et distillent sans altération.

L'uréthane butylique a donné à l'analyse les résultats suivants :

$0^{gr},182$ de matière brûlés avec de l'oxyde de cuivre m'ont donné 0,1505 d'eau et 0,341 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone	51,09	51,28
Hydrogène	9,18	9,40
Azote	»	11,96
Oxygène	»	27,36
		100,00

et correspondent à la formule

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}AzH\\\left.\begin{matrix}CO\\C^8H^9\end{matrix}\right\}O^2\end{matrix}\right.$$

ou

$$C^{10}H^{11}AzO^4.$$

En examinant la première portion du liquide distillé provenant de l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool butylique, j'ai remarqué qu'il était en partie formé d'éther butylcarbonique. En effet, ayant redistillé le liquide, j'ai recueilli ce qui passait entre 180 et 190 degrés. C'était un liquide incolore, très-mobile, plus léger que l'eau, et possédant une odeur très-agréable.

Je l'ai soumis à l'analyse élémentaire, et voici les résultats que j'ai obtenus :

Substance bouillant entre 180 et 190 degrés.

0gr,3835 de matière ont donné 0,368 d'eau et 0,8665 d'acide carbonique.

Ces nombres donnent, en centièmes :

	Expérience.	Théorie.
Carbone............	61,53	62,09
Hydrogène.........	10,65	10,34
Oxygène...........	»	27,57
		100,00

et correspondent à la formule du carbonate de butyle

$$C^2O^4\left\{\begin{matrix}C^8H^9O\\C^8H^9O\end{matrix}\right\}$$

On peut parfaitement s'expliquer la formation du carbonate de butyle par l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool butylique par l'équation (2e) indiquée plus haut (page 340).

M. Wurtz avait d'ailleurs obtenu l'éther carbonique en faisant réagir le chlorure de cyanogène sur l'alcool ordinaire.

SUR LES COURANTS INDUITS PAR LA ROTATION D'UN CONDUCTEUR AUTOUR D'UN AIMANT ;

PAR M. A. FELICI.

EXTRAIT PAR L'AUTEUR.

On sait qu'il y a des courants induits par le changement de position relative entre un conducteur induit et un aimant ; mais on sait aussi que l'on obtient encore un courant lorsque les deux bouts du galvanomètre communiquent, tout en restant immobiles, avec deux points différents de l'axe d'un aimant cylindrique tournant sur son axe. Cette dernière expérience, réalisée de différentes manières, conduirait, dans tous les cas, à conclure que, lorsqu'il n'y a pas de changement dans la position relative, il faut au moins, pour qu'il y ait courant produit, que le circuit induit soit composé de deux parties, dont l'une glisse sur l'autre, en changeant aussi continuellement leurs points de communication et de contact.

Ainsi, dans l'état actuel de la science, quelle que soit la cause du phénomène, le cas général de l'induction pourrait se diviser en deux, qui peuvent avoir lieu ensemble ou bien séparément.

On a dans le loi de Lenz un artifice assez élégant pour prévoir généralement la direction du courant induit. Mais, selon moi, des considérations que j'ai écrites dans mon Mémoire sur l'induction, récemment envoyé à l'Académie, nous empêchent de faire usage de ladite loi, non pour déterminer la direction générale du courant dans le circuit induit, mais pour déterminer le lieu dudit circuit dans lequel se développent les forces électromotrices.

Quoi qu'il en soit de tout cela, comme j'avais déjà, avec la méthode Ampère, établi les formules pour les

courants induits dans le cas d'un changement de position relative des circuits, j'ai désiré faire aussi connaître comment on peut tirer de l'expérience seule les formules pour le cas où une partie en mouvement, d'un circuit induit, glisse sur l'autre, qui peut rester immobile.

Soit un disque horizontal tournant autour d'un axe vertical qui passe par son centre; et concevons que cet axe soit aussi celui d'un électro-aimant cylindrique, peu distant du disque. Si l'on applique, en les tenant immobiles, les deux bouts du galvanomètre sur le disque tournant, et si la différence δ entre les distances des bouts au centre de rotation n'est pas nulle, on sait qu'il y aura un courant induit qui circulera dans le galvanomètre. En tenant δ constant, et en faisant varier la valeur D de la distance moyenne des bouts au centre, on obtiendra des courants différents; ces courants deviendront nuls pour une certaine valeur de D, pour changer ensuite de direction, selon que l'on augmentera ou que l'on diminuera la même valeur.

Dans l'expérience décrite, on aura tracé avec les bouts du galvanomètre une série de cercles concentriques. Ceci fait, que l'on tienne le disque immobile; mais que l'on y applique un fil de cuivre, couvert de soie, sur deux quelconques des cercles décrits simultanément par les deux bouts, et de manière à ne recevoir dans le galvanomètre que la différence des courants que l'on développera dans les cercles en fermant le circuit qui sert à magnétiser l'électro-aimant. Dans cette nouvelle expérience, répétée pour tous les couples de cercles décrits simultanément par les bouts du galvanomètre, on obtiendra une nouvelle série de courants, qui seront respectivement proportionnels à ceux obtenus précédemment, en devenant nuls et en changeant de direction pour la même valeur de D.

Avec un électro-aimant cylindrique de 20 centimètres de longueur, 12 centimètres de diamètre, et à la distance de

1 centimetre du disque, on obtient, en tenant l'un des bouts à 12 centimètres du centre et l'autre vers le bord du disque, de manière à avoir $\delta = 6$ centimètres, un courant assez intense pour un faible mouvement rotatoire du disque et avec six piles de Bunsen. On fera usage d'un galvanomètre à fil court.

On pourra répéter cette expérience avec deux disques percés au centre, pour les placer dans différentes positions relativement aux pôles de l'aimant. Ces disques devront avoir le même mouvement rotatoire, et seront unis entre eux par un fil conducteur. Les résultats seront semblables à ceux déjà cités.

Comme on connaît déjà les formules relatives au cas des courants induits par une aimantation instantanée, les expériences précédentes établissent aussi les formules relatives au cas de l'induction, dont la circonstance essentielle consiste dans le glissement d'une partie d'un circuit induit sur l'autre. Voici cependant une expérience beaucoup plus générale et simple.

Que l'on enroule en spirale très-courte et serrée l'un des fils qui servent à communiquer avec le galvanomètre, et que l'on dispose cette spirale de manière qu'il ne s'y développe pas de courants induits lorsqu'on ferme instantanément le circuit voltaïque qui magnétise l'électro-aimant dont on se sert dans l'expérience; on aura soin aussi que ledit fil de la spirale puisse rapidement se développer en le tirant par son bout, qui reste en dehors du galvanomètre; après cela, que l'on fasse décrire rapidement à ce dernier bout une courbe quelconque sur la surface conductrice, qui est en présence de l'aimant et qui communique avec l'autre bout du galvanomètre ; mais que l'on s'y prenne de manière à ce que le fil de la spirale se développe en se superposant exactement à la courbe décrite par son bout (cela sera bien facile si la courbe est un cercle ou une ligne droite). Dans cette

expérience, on n'aura jamais de courant au galvanomètre.

Il est évident que la partie du fil, qui se développant de la spirale va se placer sur la courbe en partant d'une position connue, dans laquelle il n'y avait pas de courant par une aimantation instantanée, donnera lieu à une somme de forces électromotrices induites, en vertu de ce changement de position relativement à l'aimant; somme dont on aura aisément l'expression analytique d'après des formules déjà connues. Mais, comme il n'y a pas de courant sensible dans ladite expérience, il faut conclure que le courant induit en vertu *du glissement du bout* du galvanomètre sur la même courbe, est précisément égal et contraire à celui qui se développe en vertu de ces forces électromotrices.

Du reste, ces expériences n'ont nullement pour but de prouver, et ne prouvent pas, à toute rigueur, que, dans le cas du glissement en présence d'un aimant, il se développe précisément dans les points de glissement et de contact une force électromotrice; force spéciale qui n'existerait que dans ces points, et qui serait la seule cause des courants lorsqu'il n'y aurait pas de changement de position des différents points du conducteur induit, relativement à l'inducteur. On doit seulement voir, dans ces expériences, des cas d'équilibre entre différentes forces électromotrices induites; cas assez généraux et assez simples pour donner, à l'aide de ce que l'on connaît déjà d'expérimentalement démontré, les formules qui servent à la représentation analytique du phénomène, indépendamment de sa cause et de toute hypothèse.

NOTE

Sur une modification qu'il convient d'introduire, dans certains cas, à la méthode d'essai de l'argent par la voie humide;

PAR M. A. LEVOL.

Peu de temps après la mise en pratique du nouveau procédé d'essai de l'argent, l'emploi assez étendu qui en fut fait dès lors mit en évidence quelques imperfections qu'il présentait dans certaines circonstances. La présence du mercure, celle du soufre, furent successivement l'objet d'avertissements de l'inventeur lui-même; heureusement on parvint à triompher des inconvénients très-graves qui résultaient de la présence de ces substances dans les matières d'argent; mais une expérience plus prolongée a montré qu'elles ne sont pas seules à redouter. On rencontre, par exemple, assez fréquemment, dans le commerce, des matières d'argent aurifères renfermant de l'étain, et qui produisent du pourpre de Cassius lorsqu'on les traite par l'acide nitrique. Cette matière, de couleur foncée, reste longtemps en suspension dans le milieu après la précipitation de l'argent par la liqueur normale, et l'agitation ne la rassemble point au fond du vase avec le chlorure d'argent, de sorte qu'il devient à peu près impossible, à moins de filtrer, d'observer toute précipitation ultérieure par les liqueurs décimes; la filtration entraîne des longueurs, quelque incertitude sur la précision des résultats, et ne se prêterait guère, d'ailleurs, aux exigences d'un travail suivi; aussi, en général, les essayeurs préfèrent-ils en pareil cas reprendre la voie sèche.

Persuadé que tout ce qui tend à généraliser le procédé de Gay-Lussac ne peut que contribuer à en étendre de plus en plus l'adoption, je ferai connaître par cette Note une

modification que j'y applique dans cette circonstance, et je le fais d'autant plus volontiers que cette modification résout également, d'une manière plus simple, la difficulté inhérente à la présence du soufre.

Elle consiste à supprimer complétement, dans les deux cas, l'emploi de l'acide nitrique, et à le remplacer par l'acide sulfurique concentré. Pour un essai, j'emploie environ 25 grammes de cet acide, je fais *bouillir* pendant quelques minutes, je laisse un peu refroidir, et j'opère ensuite comme on le fait ordinairement. Les liqueurs s'éclaircissent bien, l'essai se fait rapidement et accuse un titre exact.

J'ajouterai que, dans l'ignorance où l'on est le plus souvent sur la présence ou l'absence du soufre et de l'étain dans le doré (argent aurifère), lorsqu'il s'agit d'appliquer la voie humide au dosage de l'argent dans cette matière, il conviendrait sans doute d'y employer uniquement l'acide sulfurique comme je viens de l'indiquer.

NOTE SUR LA LIQUÉFACTION DE L'HYDRATE ET DU CHLORHYDRATE DE MÉTHYLÈNE;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT.

1. L'hydrate de méthylène gazeux, dirigé dans un tube refroidi à — 36 degrés (au moyen d'un mélange de neige et de chlorure de calcium), se liquéfie. Le liquide ainsi formé distille à — 21 degrés, et disparaît entièrement en reproduisant le gaz primitif avec tous ses caractères.

Durant la condensation de l'hydrate de méthylène, se dégagent continuellement quelques faibles bulles d'un gaz permanent et insoluble dans l'eau. Ce gaz n'est pas absorbé

par le brome; d'après l'analyse eudiométrique, c'est de l'oxyde de carbone. Il s'est formé dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'esprit de bois; on sait qu'il se produit aussi en petite quantité dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool.

2. Le chlorhydrate de méthylène gazeux, dirigé dans un tube refroidi à — 36 degrés, se condense entièrement, sans qu'aucune bulle gazeuse continue à se dégager ; le liquide ainsi obtenu entre en ébullition à — 22 degrés, en régénérant le gaz primitif. A — 20 degrés, presque tout a distillé. Dans le tube où la condensation s'était opérée, il est resté, à la température ordinaire, une goutte d'un liquide volatil particulier, exempt de chlore, insoluble dans l'eau. Ce liquide provenait peut-être de quelque impureté de l'esprit de bois.

La liquéfaction de l'hydrate et du chlorhydrate de méthylène permet d'obtenir ces corps, le premier surtout, dans un état de pureté pour ainsi dire absolue.

3. Le chlorhydrate de méthylène a été dirigé dans un tube de verre vert rempli de pierre ponce et chauffé sur une grille à analyse. Au rouge sombre, le gaz est à peine décomposé; au rouge vif, il se produit un dépôt abondant de charbon sur la pierre ponce, et une substance liquide se condense au delà du tube. Les gaz sont relativement peu abondants. Ces faits sont conformes à ceux annoncés par MM. Dumas et Peligot dans leur Mémoire sur l'esprit de bois.

Les gaz recueillis, d'abord au rouge sombre, puis au rouge vif, ont été lavés à très-grande eau et analysés. Ces gaz, ainsi lavés, diminuaient à peine de volume par l'action du brome.

Cent parties du gaz obtenu au rouge sombre ont fourni 74 parties d'acide carbonique; l'absorption totale montait à 229 parties.

Cent parties du gaz obtenu au rouge vif ont fourni 73 parties d'acide carbonique; l'absorption totale montait à 232 parties. Ce gaz, traité par le brome, puis analysé de nouveau, a fourni les mêmes résultats. Ces résultats peuvent se représenter par un mélange de 55 parties de gaz des marais, de 18 parties d'oxyde de carbone, et de 27 parties d'hydrogène. L'oxyde de carbone tirerait son origine soit d'un peu d'humidité, soit d'un peu d'hydrate de méthylène formé en même temps que le chlorhydrate.

REMARQUES SUR LA FORMATION DU PROPYLÈNE IODÉ;

PAR MM. MARCELLIN BERTHELOT ET S. DE LUCA.

Dans l'un des derniers numéros des *Annales*, M. Wurtz a développé (tome XLIII, page 495) quelques considérations fort ingénieuses sur la transformation de la glycérine en propylène iodé. Cette transformation s'opérerait en deux phases : d'abord l'iodure de phosphore, agissant à la manière ordinaire, changerait la glycérine en triodhydrine, composé non obtenu jusqu'à ce jour; puis la triodhydrine se dédoublerait en iode et propylène iodé :

$$\left\{\begin{array}{ll} C^6H^8O^6 + 2PI^3 & = C^6H^5I^3 + 3HI + 2PO^3 \\ C^6H^5I^3 & = C^6H^5I + I^2. \end{array}\right.$$

Cette explication est plus élégante et plus directe que celle à laquelle nous avons eu recours dans notre Mémoire.

Toutefois, elle ne nous paraît pas conforme à la nature réelle, *expérimentale* de la réaction opérée avec l'iodure de phosphore que nous avons employé. Nous avons fait sur ce point des observations multipliées, dont les résultats sont consignés dans la première partie de notre Mémoire; nous

en avons déduit une équation représentative de la réaction, équation dont tous les termes, sauf un, ont été *déterminés par des pesées directes :*

$$2C^6H^8O^6 + PI^2 = C^6H^5I + 4HO + I + (C^6H^8O^6 + PO^3 - HO).$$

Quelle que soit la valeur de cette représentation, nos résultats ne sauraient s'accorder avec les équations proposées par M. Wurtz; ainsi, d'après ces équations, *un sixième* seulement de l'iode contenu dans l'iodure de phosphore ferait partie du propylène iodé. Or, d'après nos pesées, la *moitié* de l'iode contenu dans l'iodure de phosphore entre dans le propylène iodé; ce fait seul est péremptoire (tome XLIII, pages 260 et 263). De plus, la réaction donne naissance à une certaine proportion d'eau, formation dont les équations proposées ne rendent aucun compte. Enfin, la formule de l'iodure de phosphore que nous avons employé n'est pas PI^3, mais PI^2.

Dans le but de soumettre à un nouveau contrôle les remarques qui précèdent, nous avons examiné la réaction de la glycérine sur le tri-iodure de phosphore, PI^3. Cette réaction, un peu plus violente et plus confuse que celle du bi-iodure, fournit à peu près les mêmes produits, mais non en même proportion.

Cent parties de PI^3 et 100 parties de glycérine ont formé de 40 à 46 parties de propylène iodé et de 13 à 14 parties d'eau. D'après ces résultats, le *tiers* de l'iode du tri-iodure de phosphore se retrouve dans le propylène iodé, et la réaction peut se représenter par la formule suivante (1) :

$$2C^6H^8O^6 + PI^3 = C^6H^5I + 6HO + I^2 + (C^6H^8O^6 + PO^3 - 3OH).$$

---

(1) L'iode du second membre ne paraît pas être réellement libre en totalité, mais engagé dans des composés très-instables.

Cette équation confirme l'équation pareille de la réaction opérée par le bi-iodure de phosphore; mais en même temps elle s'accorde fort bien avec les considérations de M. Wurtz.

Dans tous les cas, l'emploi du tri-iodure de phosphore est loin d'être avantageux; en effet :

Cent grammes d'iode, poids constant,

Combinés à 12gr,5 de phosphore (PI^2) fournissent 67 grammes de C^6H^5I.

Combinés à 8gr,3 de phosphore (PI^3) fournissent environ 46 grammes de C^6H^5I.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Sur la réaction de l'Iodure d'éthyle sur la Toluidine; par MM. Morley et J.-S. Abel (1).

Ces recherches ont été entreprises au laboratoire de M. Hofmann et sous sa direction. On sait que ce chimiste a indiqué le premier tout le parti que l'on pouvait tirer de la réaction de l'iodure d'éthyle sur les bases artificielles et naturelles, non-seulement pour obtenir des alcaloïdes nouveaux, mais encore pour fixer la constitution de ceux que l'on connait déjà. C'est à ce double point de vue qu'il a paru

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XCIII, p. 311.

intéressant d'étudier l'action de l'iodure d'éthyle sur la toluidine qui se forme, comme on sait, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le toluène nitré $C^{14}H^{7}(AzO^{4})$.

Éthyltoluidine. — Une certaine quantité de toluidine a été enfermée avec un excès d'iodure d'éthyle dans un tube bouché, et le mélange a été exposé pendant plusieurs jours à la température de l'eau bouillante. Le tout s'est pris en une masse cristalline. Le tube ayant été ouvert, l'excès d'iodure d'éthyle a été séparé par la distillation de l'iodhydrate d'éthyltoluidine, qui est resté sous la forme d'une huile pesante d'une odeur alliacée. Ce sel ayant été distillé avec une solution concentrée de potasse, il a passé une huile incolore qui constitue la nouvelle base.

L'éthyltoluidine bout à 217 degrés. Sa densité à 15°,5 est de 0,9391. Elle forme un sel de platine très-bien cristallisé, d'un jaune clair, soluble dans l'alcool, et renfermant $C^{18}H^{13}Az, HCl, PtCl^{2}$. La composition de la base elle-même est exprimée par la formule

$$C^{18}H^{13}Az = \left.\begin{matrix} C^{14}H^{7} \\ C^{4}\ H^{5} \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

Diéthyltoluidine. — L'éthyltoluidine ayant été chauffée pendant plusieurs jours dans un tube fermé avec un excès d'iodure d'éthyle, il s'est formé de l'iodhydrate de diéthyltoluidine. Par le refroidissement, ce sel s'est pris en beaux cristaux, dont on a séparé l'excès d'iodure d'éthyle par la distillation.

L'iodhydrate de diéthyltoluidine cristallise en beaux prismes hexagonaux, extrêmement solubles dans l'eau. Il se sépare de sa solution aqueuse en gouttes oléagineuses qui se solidifient lorsqu'on les touche avec une baguette de verre. Il renferme $\left.\begin{matrix} C^{14}H^{7} \\ C^{4}\ H^{5} \\ C^{4}\ H^{5} \end{matrix}\right\} Az, HI$. Lorsqu'on le distille avec de la

potasse, il donne de la diéthyltoluidine $\left\{\begin{matrix} C^{14}H^{7} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\}$ Az, liquide, oléagineux, dont le point d'ébullition est situé à 229 degrés, et dont la densité est de 0,9242 à 15°,5.

Hydrate de triéthyltoluylammonium. — La diéthyltoluidine, chauffé pendante quelques jours avec un excès d'iodure d'éthyle, se transforme en iodure de triéthyltoluylammonium, qui forme des cristaux prismatiques dans le sein de la liqueur. L'excès d'iodure d'éthyle ayant été séparé par la distillation, l'iodure de la nouvelle base est resté sous la forme d'une huile pesante. Ce corps a été chauffé avec de l'eau et de l'oxyde d'argent récemment précipité : il s'est formé de l'iodure d'argent, et l'oxyde de triéthyltoluylammonium est resté en dissolution.

La liqueur filtrée possède une saveur amère et une réaction alcaline extrêmement énergique. De même que l'oxyde de tétréthylammonium de M. Hofmann, la nouvelle base ammoniée précipite la plupart des solutions salines, même les sels de baryte, de strontiane et de chaux. Avec l'acide chlorhydrique, elle forme un chlorure qui donne, avec le chlorure de platine, un beau précipité cristallin renfermant $\left\{\begin{matrix} C^{14}H^{7} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\}$ Az Cl, Pt Cl². La base elle-même renferme $\left\{\begin{matrix} C^{14}H^{7} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\}$ Az O, HO.

Préparation artificielle de l'Essence de cannelle ; par M. A. Strecker (1).

L'essence de cannelle du commerce est formée, comme on sait, par un mélange de différentes huiles essentielles; l'hydrure de cinnamyle $C^{18}H^{8}O^{2}$ ou l'aldéhyde cynna-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XVII, p. 370.

mique en forme l'élément principal, du moins dans l'essence de cannelle de Chine; car l'essence de Ceylan renferme beaucoup moins de cette aldéhyde. Il y a quelques années, j'ai démontré que la styrone, le produit de la réaction de la potasse sur le styrax liquide, peut être envisagée comme l'alcool de l'acide cinnamique. D'un autre côté, on sait par les expériences de M. Wolff que la styrone peut être transformée en acide cinnamique par l'oxydation au moyen de l'acide chromique. On pouvait donc supposer qu'en employant un procédé d'oxydation moins énergique, on réussirait à transformer la styrone en aldéhyde cinnamique. Cette transformation réussit, en effet, lorsqu'on humecte du noir de platine étendu sur une assiette avec de la styrone fondue par la chaleur de la main, et qu'on abandonne ce mélange pendant quelque temps au contact de l'air. Bientôt l'odeur de la styrone est remplacée par celle de l'essence de cannelle, et, au bout de quelques jours, la plus grande partie de la matière a subi la transformation indiquée.

Pour isoler l'hydrure de cinnamyle formé, on peut employer du bisulfite de potasse, qui forme, d'après les belles expériences de M. Bertagnini, des combinaisons cristallines avec toutes les aldéhydes. Les cristaux obtenus dans cette circonstance, et qui avaient été débarrassés par l'éther de l'excès de styrone, étaient très-peu solubles dans l'alcool froid; l'acide nitrique les a dissous, et bientôt le liquide s'est pris en une masse cristalline de nitrate d'hydrure de cinnamyle $C^{18}H^{8}O^{2}, HO, AzO^{5}$. L'acide sulfurique en a séparé des gouttes oléagineuses qui possédaient au plus haut degré l'odeur de l'essence de cannelle. Exposés à l'air, les cristaux ont formé peu à peu de l'acide cinnamique.

Toutes ces propriétés concordent si bien avec celles de l'essence de cannelle, qu'une analyse du produit paraissait superflue. La transformation que subit la styrone dans

cette circonstance est d'ailleurs exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{18}H^{10}O^{2}}_{\text{Styrone.}} + O^{2} = \underbrace{C^{18}H^{8}O^{2}}_{\text{Hydrure de cinnamyle.}} + 2HO.$$

Sur la Nitraniline et la Paranitraniline; par M. A.-E Arppe (1).

Lorsqu'on fait réagir de l'hydrogène sulfuré sur une solution alcoolique de dinitrobenzine saturée d'ammoniaque, il se forme, comme l'ont démontré MM. Muspratt et Hofmann, une base organique nitrogénée, la nitraniline $C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az$.

D'un côté, lorsqu'on fait bouillir la pyrotartonitranile avec une solution étendue de soude, on obtient une modification isomérique de la base précédente, et à laquelle M. Arppe propose de donner le nom de nitraniline, tandis qu'il nomme paranitraniline l'alcaloïde de MM. Muspratt et Hofmann.

Voici comment il décrit les propriétés de ces deux modifications isomériques du corps $C^{12}H^{6}Az^{2}O^{4}$.

La *paranitraniline* fond à 180 degrés, et se volatilise à cette température en formant un sublimé de feuilles jaunes et brillantes. Ces cristaux apparaissent sous le microscope en tables rhomboïdales de 51 et de 129 degrés. Un des angles aigus est tantôt tronqué, tantôt terminé par un biseau; les angles obtus sont tronqués par une face terminale oblique, ou bien ils n'offrent pas de modification. Souvent deux cristaux sont accolés. Ceux qui sont obtenus par voie de dissolution, se distinguent également par une apparence dissymétrique. Les lamelles qui se déposent d'une solution aqueuse sont, en effet, tronqués d'un côté par une face terminale droite et de l'autre par deux faces inclinées entre elles de 98 degrés et qui font un angle de

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XVII, p. 357.

131 degrés avec les faces adjacentes. D'un autre côté, la solution alcoolique laisse déposer des lamelles quadrangulaires dont deux faces sont inclinées entre elles de 98 degrés, tandis que les deux autres forment un angle très-aigu.

La paranitraniline exige pour se dissoudre six cents fois son poids d'eau à 18°,5. Elle se dissout beaucoup plus facilement dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther.

Avec l'acide chlorhydrique, elle forme une solution incolore qui laisse déposer, par le refroidissement, des tables rhomboïdales allongées, dont les angles sont de 120 et de 60 degrés. Ce sel se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique.

Le sulfate de paranitraniline forme des tables rhomboïdales microscopiques. Ces cristaux sont très-brillants, possèdent une saveur faible et donnent avec l'eau une solution incolore.

Le nitrate de paranitraniline forme une poudre cristalline très-soluble dans l'eau et qui se dissout facilement dans l'acide nitrique lui-même.

Le tartrate de paranitraniline forme une solution jaune qui laisse déposer des tables rectangulaires jaunes.

Les solutions de paranitraniline précipitent par l'acide tannique.

Nitraniline. — Lorsqu'on fait bouillir la pyrotartonitranile pendant quelque temps avec une solution étendue de carbonate de soude, la nitraniline se dépose par le refroidissement de la liqueur alcaline en feuilles jaunes.

La formation de ce corps est accélérée lorsqu'on ajoute un quart de soude caustique à la liqueur.

Par le refroidissement lent d'une solution aqueuse saturée, la nitraniline se dépose en longues aiguilles; quand le refroidissement est brusque, il se forme de petites aiguilles ou lames de 69 et 111 degrés, dans lesquelles les angles aigus sont toujours tronqués de telle manière qu'il en résulte une table hexagonale de 111 et de 138 degrés. La solution

alcoolique laisse déposer, indépendamment de ces lames hexagonales, les tables rhomboïdales primitives. La solution éthérée fournit des tables ou des aiguilles fines, la solution dans le carbonate de soude des tables de 55 et de 125 degrés, la sublimation des lamelles ou des aiguilles irrégulières.

Le point de fusion de la nitraniline est situé à 141 degrés. A cette température elle se volatilise et elle se sublime lorsqu'on la chauffe avec précaution entre deux verres de montre. Elle se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, mais elle exige 45 parties d'eau bouillante et pas moins de 1250 parties d'eau froide pour se dissoudre.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^{6}Az^{2}O^{4}.$$

Chlorhydrate de nitraniline. — La nitraniline donne avec l'acide chlorhydrique bouillant une solution jaune, et, dans le cas où l'acide prédomine, une solution incolore, qui laisse déposer par le refroidissement des cristaux incolores assez volumineux. Les formes les plus simples de ces cristaux sont des tables quadrangulaires de 95 et 85 degrés ou de 65 et 115 degrés. La combinaison de ces formes donne naissance à des tables hexagonales ou octogonales.

Ce sel est facilement décomposé, tant par la chaleur que par l'eau, qui en sépare la base presque complétement.

Les alcalis en précipitent également la nitraniline, et la dissolvent lorsqu'ils sont ajoutés en excès. La composition du chlorhydrate de nitraniline est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{6}Az^{2}O^{4}, HCl.$$

Le chlorhydrate double de nitraniline et de platine renferme

$$C^{12}H^{6}Az^{2}O^{4}, HCl + PtCl^{2}.$$

Sulfate de nitraniline. — Une solution de nitraniline

dans l'acide sulfurique étendu laisse déposer par l'évaporation de grandes lames brillantes. Ces cristaux ont une saveur acide; ils se conservent à l'air, mais l'eau les décompose. Ils renferment

$$C^{12}H^{6}Az^{2}O^{4} + 2(HO, SO^{3}).$$

Nitrate de nitraniline. — La nitraniline se dissout très-facilement dans l'acide nitrique chaud; le nitrate formé cristallise en longues aiguilles brillantes et tronquées rectangulairement; il est décomposé par l'eau.

L'*oxalate de nitraniline* cristallise en aiguilles fines et en lames; c'est un sel acide, difficilement soluble dans l'eau.

Le *tartrate de nitraniline* forme une solution jaune qui laisse déposer des aiguilles jaunes.

L'acide tannique précipite la nitraniline comme la paranitraniline.

Il résulte de l'examen comparatif de ces deux bases, qu'il est impossible de les confondre l'une avec l'autre; elles se distinguent principalement par leur point de fusion, leur forme cristalline, leur solubilité et par la nature de leurs sels.

En outre la paranitraniline possède une saveur à la fois douce et brûlante, la nitraniline est presque sans saveur.

Les cristaux de la première base sont d'un jaune plus intense, possèdent un plus grand éclat et une plus grande flexibilité que les cristaux de la seconde qui sont friables et deviennent électriques par le frottement (1).

---

(1) Il est possible que les différences de propriétés de la nitraniline et de la paranitraniline tiennent à une différence de constitution exprimée par les formules suivantes :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az}_{\text{Aniline.}} \qquad \left.\begin{matrix} C^{12}H^{4}(AzO^{4}) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az \quad \text{et} \quad \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ AzO^{4} \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

(A. W.)

Sur la substitution des radicaux des Aldéhydes dans l'Ammoniaque; par M. Natanson (1).

Le composé $C^4 H^4 Br^2$, correspondant à la liqueur des Hollandais, est décomposé par une solution alcoolique d'ammoniaque, lorsque le mélange est chauffé pendant quelques heures au bain-marie. C'est ce qui résulte des expériences de M. Cloëz, qui a obtenu, en soumettant le produit de la réaction à un traitement approprié, deux bases volatiles, la formyliaque $C^2 H^5 Az$, et l'acétyliaque (acétylamine) $C^4 H^5 Az$ (2).

M. Natanson, auquel ces résultats étaient sans doute inconnus, a constaté que l'ammoniaque aqueuse réagit sur la liqueur des Hollandais elle-même lorsqu'on enferme les deux substances dans un tube de verre très-résistant, et qu'on les chauffe au bain d'huile à 150 degrés. La liqueur qui résulte de cette réaction laisse déposer, par l'évaporation, des cristaux de sel ammoniac, et fournit, par la dessiccation, une masse gommeuse d'un jaune orangé.

La solution de ce produit a été traitée par l'oxyde d'argent, et a fourni une liqueur très-alcaline qui renfermait en dissolution non-seulement la nouvelle base, mais encore de l'oxyde et du chlorure d'argent. Pour les séparer, on a fait passer dans la solution un courant d'hydrogène sulfuré, et on a neutralisé la liqueur filtrée par l'acide sulfurique étendu. Le sulfate décomposé par la baryte a fourni la base pure qu'on a extraite au moyen de l'alcool. En évaporant cette solution alcoolique, on a obtenu une masse visqueuse, jaunâtre, incolore, et qui se dissolvait avec une grande facilité dans l'eau et dans l'alcool.

Cette substance possède une réaction très-alcaline, sa saveur est faiblement caustique; elle chasse l'ammoniaque de

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. XVI, p. 48.
(2) L'*Institut*, 1853, page 213.

ses combinaisons, et attire l'acide carbonique de l'air. Lorsqu'on la chauffe, elle se charbonne en dégageant des vapeurs dont l'odeur est faible, mais caractéristique. L'éthylamine déplace l'acétylamine de ses solutions froides; mais, lorsqu'on chauffe, la base fixe chasse à son tour la base volatile. Sa solution, chauffée avec du nitrite d'argent, laisse dégager de l'aldéhyde avec effervescence.

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} AzO + AzO^3 = C^4H^4O^2 + 2Az + 2HO.$$

La solution d'acétylamine ne dissout pas l'alumine : elle dissout l'oxyde d'argent, précipite le chlorure d'or, le sublimé corrosif, et donne, avec le bichlorure de platine, un précipité jaune-orangé, amorphe, et renfermant $\left\{\left.\begin{matrix} C^4H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} AzCl + PtCl^2\right.$.

Le *sulfate d'oxyde d'acétylammonium* est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse étendue en flocons blancs, qui s'agglutinent par la dessiccation en une masse jaunâtre et gommeuse. Ce sel possède une réaction légèrement acide. Il renferme

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} AzO, SO^3.$$

Le nitrate se comporte comme le sulfate lui-même.

L'oxalate d'oxyde d'acétylammonium est précipité par l'alcool de sa solution aqueuse sous la forme d'une masse blanche gélatineuse.

La solution aqueuse et concentrée du chlorure ne peut être mélangée avec de l'alcool, mais s'en sépare comme une couche dense qui occupe le fond du vase.

La solution étendue n'est pas précipitée par l'alcool.

De l'ensemble de ces expériences, M. Natanson tire la conclusion, que l'alcaloïde qui se forme par l'action de l'ammoniaque sur la liqueur des Hollandais est une *base ammoniée,* c'est-à-dire qu'elle dérive par substitution de

l'oxyde d'ammonium, et qu'il convient, par conséquent, de l'appeler oxyde d'acétylammonium. D'après cela, sa constitution est exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} AzO, HO$$

qui en représente l'hydrate.

Sur le point de fusion et les modifications du soufre ;
par M. Brodie (1).

Les indications que donnent les Traités de Chimie relativement au point de fusion du soufre ne sont nullement concordantes ; elles varient de 104°,5 à 112°,2. Les observations suivantes expliqueront les causes de ces variations.

Le point de fusion du soufre dépend en effet de son état de dimorphisme. Le soufre octaédrique, tel qu'on l'obtient par voie de cristallisation dans le sulfure de carbone, fond à 114°,5. Ce fait a pu être méconnu à cause de la facilité avec laquelle ce soufre se transforme en soufre prismatique oblique. Il suffit pour cela de le réduire en poudre fine et de le chauffer entre 100 degrés et 114°,5. Dans ces conditions, la transformation s'effectue en très-peu de temps ; elle est plus lente lorsqu'on opère sur des cristaux volumineux. Dans tous les cas, elle a pour effet d'élever le point de fusion du soufre, car le soufre ainsi transformé ne fond qu'à 120 degrés, point de fusion du soufre prismatique.

Les cristaux de soufre qui se déposent de la benzine ou de l'alcool fondent aussi à 114°,5. Le soufre fondu, et dont la température n'a pas dépassé 115 degrés, reste longtemps transparent après qu'il s'est solidifié, tandis qu'il devient

---

(1) *Proceedings of the Royal Society*, tome VII, page 24. Mars 1854.

opaque après le refroidissement, lorsqu'il a été chauffé au-dessus de 115 degrés.

Pour que le soufre octaédrique, chauffé pendant quelque temps de 100 degrés à 114°,5, atteigne le point de fusion de 120 degrés, il faut que la transformation qu'il éprouve dans ces conditions soit complète. Dans le cas contraire, son point de fusion est intermédiaire entre 114,5 et 120 degrés.

Lorsqu'on chauffe le soufre fondu au delà de 120 degrés, le point de solidification change et peut descendre au-dessous de 114°,5. Dans mes expériences, il a varié entre 118 et 111 degrés. Ce soufre entrait en fusion à peu près à la température à laquelle il s'était solidifié. La cause de ces variations est facile à saisir. En effet, au-dessus de 120 degrés, une partie du soufre passe à l'état mou, et le point de fusion varie nécessairement suivant les proportions du mélange des deux modifications.

Le soufre insoluble dans le sulfure de carbone constitue une troisième modification dimorphe du soufre, dont le point de fusion doit être situé beaucoup au-dessus de 112 degrés. Ce point de fusion ne peut être déterminé avec exactitude; car à 100 degrés déjà ce soufre passe dans une autre modification et dégage dans cette circonstance assez de chaleur pour entrer en fusion. Après la solidification, il est devenu soluble dans le sulfure de carbone.

Sur la composition et les propriétés des Corps gras et des Acides gras;
par M. Heintz.

On sait par les travaux de M. Chevreul que les corps gras donnent, par la saponification, de la glycérine et une série d'acides gras qui appartiennent principalement à la série $C^nH^nO^4$.

M. Heintz admet que les acides qui se forment dans cette circonstance renferment toujours un nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène divisible par 4, et qu'on peut,

par conséquent, représenter leur composition par la formule

$$C^{4n} H^{4n} O^4,$$

n étant un nombre entier.

D'après lui, l'acide margarique, $C^{34}H^{34}O^4$, n'existerait pas.

Le blanc de baleine lui-même ne donne par la saponification que des acides gras dont la composition est représentée par la formule

$$C^{4n} H^{4n} O^4.$$

L'acide cétinique $C^{30} H^{30} O^4$ et l'acide cocinique $C^{26}H^{26}O^4$, que M. Heintz croyait en avoir isolés, ne sont réellement, d'après ses nouvelles expériences, que des mélanges. Indépendamment de l'acide stéarique et de l'acide palmitique, le blanc de baleine donne par la saponification de l'acide myristique $C^{28} H^{28} O^4$ et de l'acide laurostéarique $C^{24} H^{24} O^4$.

L'acide myristique n'était pas encore connu à l'état de pureté ; car M. Playfair, qui l'a découvert, indique 49 degrés pour son point de fusion, tandis qu'il fond réellement à 53°,9. En se solidifiant il prend un aspect lamelleux et ressemble entièrement à l'acide palmitique. Cependant il se dissout plus facilement dans l'alcool et se cristallise sous forme de feuilles nacrées. L'éther myristique fond à 13°,5 et cristallise très-bien lorsqu'il se solidifie par le refroidissement. Il se dissout facilement dans l'alcool chaud.

L'acide laurostéarique, que M. Marsson a retiré de l'huile de laurier, que M. Stahmer a rencontré dans la graisse des fèves de Pichurim, et M. Görgey dans le beurre de coco, fond à 43°,6, c'est-à-dire à une température un peu plus élevée que ces chimistes ne l'ont indiqué. Il se dissout trèsfacilement dans l'alcool et n'en cristallise qu'à des températures basses. Les cristaux sont des lamelles transparentes.

M. Gottlieb avait déjà remarqué qu'un mélange d'acide stéarique et d'acide margarique, en certaines proportions, possède un point de fusion moins élevé que ce dernier acide.

Cette observation a servi de point de départ à un grand nombre d'expériences analogues, faites par M. Heintz, et dont il résume ainsi les principaux résultats :

1°. En ajoutant à un acide gras quelconque de 4 à 10 fois son poids d'un autre acide gras, on observe que le point de celui-ci est toujours déprimé, même dans le cas où le premier acide fond à une température plus élevée que le second.

2°. Lorsque les acides mélangés diffèrent par les éléments de C^4H^4, le mélange qui possède le point de fusion le moins élevé est formé de 3 parties de l'acide le plus riche en carbone et 7 parties de l'acide le moins riche en carbone.

3°. Lorsque les acides mélangés diffèrent par les éléments de C^8H^8, le mélange qui possède le point de fusion le plus bas est formé par 25 parties de l'acide le plus riche en charbon et de 75 parties de l'acide le moins riche en charbon.

4°. Enfin, lorsque les acides mélangés diffèrent par les éléments de $C^{12}H^{12}$, c'est le mélange de 20 parties de l'acide le plus riche en carbone avec 80 parties de l'acide le moins élevé qui possède le point de fusion le plus bas.

5°. Lorsqu'on ajoute à 9 parties d'un acide $C^{4n}H^{4n}O^4$ 1 partie d'un acide $C^{4(n+1)}H^{4(n+1)}O^4$, et d'autre part, à la même quantité du premier acide 1 partie de l'acide $C^{4(n-1)}H^{4(n-1)}O^4$, on obtient deux mélanges dont les points de fusion sont les mêmes.

6°. Un mélange d'un peu plus de trois parties d'un acide $C^{4n}H^{4n}O^4$ avec un peu plus de sept parties d'un acide $C^{4(n+1)}H^{4(n+1)}O^4$ possède le même point de fusion que l'acide $C^nH^nO^4$ à l'état de pureté.

En outre, M. Heintz a trouvé que, si l'on ajoute à un mélange de deux acides gras, qui diffèrent par les éléments de C^4H^4, une petite quantité d'un acide plus difficilement fusible que ce mélange, le point de fusion s'abaisse encore de plusieurs degrés.

Ainsi, lorsqu'on ajoute à 20 parties d'un mélange d'acide palmitique qui fond à 62 degrés et d'acide myristique qui

fond à 53°,8, mélange fusible à 46°,2, environ 3 à 4 parties d'acide stéarique fusible à 69°,2, le nouveau mélange fond à 43°,8. Ainsi de pareils mélanges de 3 acides gras se comportent comme des mélanges de 3 métaux, tels que l'alliage de plomb, d'étain et de bismuth.

Sur la Populine; par M. R. Piria (1).

La populine, extraite des feuilles et de l'écorce du *Populus tremula*, se dépose de ses solutions aqueuses ou alcooliques sous forme d'une masse blanche et légère qui a l'apparence de l'amidon ou de la magnésie. Elle se dissout si difficilement dans l'eau froide, qu'à la température de 9 degrés une seule partie de populine n'exige pas moins de 1896 parties d'eau pour se dissoudre. A chaud elle est bien plus soluble, à tel point, que si on laisse refroidir une solution saturée à l'ébullition, elle se prend par le refroidissement en une masse solide et blanche. Dans l'alcool elle se dissout mieux que dans l'eau et elle est à peine soluble dans l'éther.

Lorsqu'on soumet la populine à l'action d'une température qui s'élève graduellement, elle commence par perdre son eau de cristallisation, qui est entièrement dégagée même avant que la matière ait atteint 100 degrés. A 180 degrés, elle fond en un liquide parfaitement incolore et transparent, et à une température supérieure elle se décompose en laissant dégager des vapeurs irritantes qui se condensent en lamelles cristallines. Ces cristaux ne paraissent être autre chose que de l'acide benzoïque. Braconnot avait déjà remarqué que, lorsqu'on soumet la populine à la distillation sèche elle donne des vapeurs inflammables qui se condensent en un liquide oléagineux dans lequel il se forme, par le refroidissement, des cristaux d'acide benzoïque. L'acide sulfurique concentré colore la populine en rouge amarante. L'acide nitrique d'une densité de 1,30 la transforme en un

---

(1) *Il Nuovo Cimento.* Giornale di Fisica, di Chimica. T. I, p. 198. Mars 1855.

nouveau produit qui sera décrit plus loin sous le nom de *benzohélicine*. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide nitrique du commerce, elle est vivement attaquée; convenablement concentré, le liquide laisse déposer des cristaux jaunâtres qui sont probablement formés par un mélange d'acide nitrobenzoïque et d'acide picrique; l'eau mère renferme de l'acide oxalique.

Chauffée avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, la populine laisse dégager des vapeurs d'hydrure de salicyle. L'acide chlorhydrique faible la dédouble par une longue ébullition : 1° en une résine fusible dans l'eau bouillante et possédant tous les caractères de la salirétine; 2° en acide benzoïque; 3° en glucose. D'après cela, il est probable que la populine est une substance complexe formée de trois groupes, l'acide benzoïque, le glucose et la saligénine, cette dernière se transformant en salirétine par l'action de l'acide chlorhydrique. Ce dédoublement remarquable est représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{40}H^{22}O^{16}}_{\text{Populine.}} + 4HO = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. benzoïque.}} + \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Saligénine.}} + \underbrace{C^{12}C^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

La populine cristallisée renferme 4 équivalents d'eau de cristallisation. Sa composition est représentée par la formule

$$C^{40}H^{22}O^{16} + 4Aq.$$

Des trois groupes moléculaires qu'elle contient, deux, la saligénine et le glucose, sont, comme je l'ai démontré dans un travail antérieur, les principes constituants de la salicine.

On pouvait donc espérer qu'en éliminant de la populine l'acide benzoïque, on réussirait à la transformer en salicine. Cette transformation s'effectue, en effet, lorsqu'on fait bouillir la populine avec de l'eau de baryte. Il se forme du benzoate de baryte et de la salicine.

Un lait de chaux produit le même effet. Pour faire cris-

fond à 53°,8, mélange fusible à 46°,2, e ..er d'abord l'acide
d'acide stéarique fusible à 69°,2, le ..sesquichlorure de fer
à 43°,8. Ainsi de pareils mélan... ier par un lait de chaux.
portent comme des mélang... ..ir l'acide carbonique, et de
liage de plomb, d'étain e... ..suré d'ailleurs que la quantité
...dans cette circonstance est exacte-

Sur le ... formule précédente, et que la sali-

La populine ... ciellement a exactement la composition
tremula, ... de la salicine naturelle. Pour la densité de
sous for... de salicine, j'ai trouvé les nombres suivants:

de l'	Densité de la salicine naturelle...... ..	1,4338
m	Densité de la salicine artificielle.......	1,4257

... 100 parties d'eau dissolvent 3,376 de la première ... et 3,399 de la seconde.

L'ammoniaque elle-même peut opérer la transformation de la populine en salicine; lorsqu'on chauffe un mélange de populine et d'alcool ammoniacal dans un tube fermé et placé dans un bain-marie, il se forme de la salicine, de l'éther benzoïque et de la benzamide. Le gaz ammoniac n'opère pas cette transformation de la populine qui, lorsqu'elle est sèche, reste parfaitement intacte dans une atmosphère de ce gaz, même à une température de 150 degrés.

J'ai déjà mentionné la benzohélicine comme un produit de la réaction de l'acide nitrique sur la populine. Les proportions les plus convenables pour la préparation de cette substance sont les suivantes : 1 partie en poids de populine pour 10 à 12 d'acide nitrique d'une densité de 1,30. Dans les premiers moments du contact, il ne se passe aucune action visible, mais au bout de quelques minutes, le liquide se colore en jaune par la formation d'acide hyponitrique et en même temps toute la populine se dissout. Après quelques autres minutes, la benzohélicine commence à cristalliser : elle peut être purifiée facilement par une seconde cristallisation dans l'eau bouillante.

'n filtre une solution bouillante de benzohélicine,
s gouttes qui tombent cristallisent en se refroi-
cristallisation se propage dans le liquide à me-
ente. Mais si, en le chauffant de nouveau, on
taux, et qu'on abandonne ensuite la solution
; elle se prend, par le refroidissement, en une
gélatineuse, semblable à la colle d'amidon.

La benzohélicine a une grande ressemblance avec l'hélicine et cristallise, comme cette dernière, en faisceaux d'aiguilles soyeuses. L'acide sulfurique concentré la dissout lentement en se colorant en jaune. La solution, qui n'a aucune odeur, se décolore immédiatement lorsqu'on l'étend avec de l'eau et dégage une forte odeur d'hydrure de salicyle. Lorsqu'on fait bouillir la benzohélicine avec l'acide hydrochlorique, il se dégage de l'hydrure de salicyle, et par le refroidissement du liquide il se forme une abondante cristallisation d'acide benzoïque. A froid, la benzohélicine n'est pas altérée par les alcalis caustiques, mais si on la fait bouillir avec une dissolution de potasse, le liquide prend une teinte d'un jaune d'or intense; l'alcali libre étant saturé par la potasse, il se précipite immédiatement de l'hydrure de salicyle, et à mesure que la solution se refroidit, il cristallise de l'acide benzoïque. L'eau mère renferme du glucose en dissolution. La benzohélicine n'est pas décomposée par la synaptase.

Le dédoublement qu'elle subit au contact des acides et des alcalis, et la nature des produits qui se forment dans cette circonstance, démontrent qu'elle a une constitution analogue à celle de la populine. Son analyse montre qu'elle dérive de cette dernière par une sorte d'oxydation : car sa composition est représentée par la formule

$$C^{40}H^{20}O^{16},$$

qui ne diffère que par 2 équivalents d'hydrogène de celle de la populine. On peut donc supposer que l'acide nitrique,

en enlevant 2 équivalents d'hydrogène à la populine, transforme la salicine qu'elle contient en hydrure de salicyle, et que la benzohélicine résulte de l'union de trois groupes moléculaires, l'acide benzoïque, l'hydrure de salicyle et le glucose. Cette substance se dédouble d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{40}H^{20}O^{16}}_{\text{Benzohélicine.}} + 4HO = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Hydrure de salicyle.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

Lorsqu'on fait bouillir la benzohélicine avec de la magnésie caustique et de l'eau, on obtient une solution mixte de benzoate de magnésie et d'hélicine; cette dernière matière cristallise par l'évaporation du liquide; ainsi que je l'ai constaté dans un autre Mémoire, elle se dédouble en hydrure de salicine et en glucose par l'action des alcalis, des acides et de la synaptase.

Les faits qui ont été exposés dans ce travail ont trait, comme on voit, aux dédoublements que subissent les glucosides, ou plus généralement les corps conjugués. Ces dédoublements sont toujours accompagnés de l'absorption d'une certaine quantité d'eau; et réciproquement la combinaison de deux groupes donne lieu à l'élimination d'une certaine quantité d'eau. M. Gerhardt admet que lorsque deux substances se conjuguent ainsi, 2 équivalents d'hydrogène et 2 équivalents d'oxygène se séparent à l'état d'eau H^2O^2. Cette loi ne s'applique plus au cas où la conjugaison réunit trois ou un plus grand nombre de groupes moléculaires. Pour qu'elle comprenne tous les cas possibles, il faut la formuler de la manière suivante :

Si l'on exprime par n le nombre des groupes conjugués, le produit renfermera tous les éléments des corps générateurs, moins un nombre d'équivalents d'eau qui sera $= 2(n-1)$. Ainsi, pour deux corps qui se conjuguent, 2 équivalents d'eau seront éliminés; pour 3, il y en aura

4 d'éliminés; pour 4, il y en aura 6; pour 5, il y en aura 8, etc.

Les faits décrits dans ce Mémoire montrent l'exactitude de cette loi en ce qui concerne la conjugaison de trois groupes qui donnent lieu à l'élimination de quatre molécules d'eau. Voici un exemple d'une réaction plus compliquée encore qui la confirme de même. L'amydaline peut être envisagée comme formée par la conjugaison de cinq groupes moléculaires qui perdent en s'unissant 8 équivalents d'eau.

$C^{14}H^{6}O^{2}$	Hydrure de benzoïle;
$C^{12}H^{12}O^{12}$	Glucose;
$C^{12}H^{12}O^{12}$	Glucose;
$C^{2}H^{2}O^{4}$	Acide formique;
$H^{3}Az$	Ammoniaque;

$$C^{40}H^{35}AzO^{30} - H^{8}O^{8} = C^{40}H^{27}AzO^{22} \text{ Amygdaline.}$$

Sur la réaction du brome sur l'acide picrique; par M. J. Stenhouse (1).

Lorsqu'on fait bouillir pendant plusieurs heures de l'acide picrique avec de l'eau et du brome, en ayant soin de condenser et de faire refluer les vapeurs qui se dégagent, il se forme, indépendamment de l'acide bromhydrique, deux produits de décomposition, savoir : la bromopicrine et la bromanile.

Bromopicrine, $C^{2}H^{3}AzO^{4}$. — On obtient cette substance en distillant le liquide résultant de l'action du brome sur l'acide picrique. C'est un liquide dense et oléagineux, qui passe à la distillation avec les vapeurs aqueuses, mais qui ne peut être distillé seul sans altération. Ses vapeurs irritent fortement les yeux. Il est très-peu soluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. La solution alcoolique précipite à chaud le nitrate d'argent. Brusquement chauffée, la bromopicrine se décompose avec une sorte d'explosion, en fournissant des produits gazeux. Pour pré-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. XV, p. 307. (Septembre 1854.)

parer cette substance à l'état de pureté, il est avantageux de distiller l'acide picrique avec du bromure de chaux.

Bromanile, $C^{12}Br^4O^4$. — Le liquide résultant de l'action du brome sur l'acide picrique renferme, après la séparation de la bromopicrine, une masse formée par un mélange de bromanile et d'acide picrique. On peut en extraire cet acide en l'épuisant avec de l'eau bouillante. Il reste, après ce traitement, des écailles orangées de bromanile, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. A l'état de pureté, la bromanile forme de brillantes paillettes, d'un jaune d'or, semblables à la chloranile ou à l'iodure de plomb. Ces cristaux sont fusibles, presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool bouillant. Lorsqu'on traite par l'acide sulfureux, la bromanile délayée dans l'alcool, elle se dissout peu à peu, et par l'évaporation de la liqueur on obtient des cristaux incolores et nacrés de *bromhydranile*, $C^{12}Br^4H^2O^4$. Ces cristaux se dissolvent facilement dans l'alcool et dans l'éther. L'eau les précipite de leur solution alcoolique. Ils sont fusibles et se subliment facilement.

La bromanile se dissout rapidement dans une solution chaude de potasse; la solution pourpre laisse déposer des aiguilles brun-rouges, formées par la combinaison de l'acide *bromanilique* avec la potasse. Le bromanilate de potasse, soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool, renferme $C^{12}Br^2K^2O^8 + 2\,Aq$. Sa solution aqueuse précipite la plupart des sels métalliques et même les sels de baryte. Lorsqu'on y ajoute de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, elle est bientôt décolorée, et il se dépose des cristaux rougeâtres et brillants d'acide bromanilique, $C^4Br^2H^2O^8$.

Bromanilamide, $C^{12}H^4Br^2Az^2O^4$. — Cette combinaison a été préparée en dirigeant du gaz ammoniac sec dans l'alcool chaud tenant de la bromanile en suspension. Elle se forme aussi, quoique en moindre quantité, lorsque l'on chauffe la bromanile avec de l'alcool et de l'ammoniaque

aqueuse. C'est une poudre d'un rouge brun, presque insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La bromanile se dissout dans l'ammoniaque aqueuse et concentrée, et cette solution laisse déposer des aiguilles brun-rouges, qui paraissent être du bromanilamate d'ammoniaque.

Sur le Stibéthylium; par M. R. Lœwig (1).

Lorsqu'on chauffe au bain-marie et sous une couche d'eau un mélange de volumes égaux d'iodure d'éthyle et de stibéthyle, la combinaison des deux corps se fait au bout de deux ou trois heures, et l'on obtient une solution aqueuse d'iodure de stibéthylium. Évaporée lentement au bain-marie, cette solution laisse déposer des prismes blancs qui renferment

$$Sb(C^4H^5)^4, I + 3Aq.$$

Une partie de ce sel se dépose quelquefois, par l'évaporation de la solution chaude, en amas mamelonnés renfermant moins d'eau de cristallisation,

$$2(SbE^4, I) + 3Aq.$$

Par l'évaporation spontanée, l'iodure de stibéthylium forme des prismes hexagonaux volumineux et transparents; 100 parties d'eau à 20 degrés dissolvent 19,02 parties de ce sel.

Lorsqu'on ajoute du sublimé à une solution aqueuse d'iodure de stibéthylium, on obtient un précipité blanc qui, à une douce chaleur, se transforme en un liquide oléagineux. C'est une combinaison d'iodure de stibéthylium avec de l'iodure de mercure, renfermant

$$3HgI + SbE^4, I.$$

L'iodure de mercure précipité se combine même directement à l'iodure de stibéthylium.

On peut obtenir le *chlorure de stibéthylium* en saturant

---

(1) *Journal fur praktische Chemie*, tome LXIV, page 415. (Avril 1855.)

directement l'oxyde de stibéthylium par l'acide chlorhydrique. On peut encore préparer cette combinaison en décomposant 4 équivalents d'iodure de stibéthylium par 3 équivalents de sublimé. Il se forme 3 équivalents de chlorure de stibéthylium qui restent en dissolution, tandis que la combinaison de 1 équivalent d'iodure de stibéthylium avec 3 équivalents d'iodure de mercure se précipite. Lorsqu'on fait évaporer dans le vide une solution concentrée de chlorure de stibéthylium, on obtient ce sel cristallisé en belles aiguilles. Il renferme, à l'état sec,

$$Sb(C^4H^5)^4, Cl.$$

Le chlorure de stibéthylium forme avec le sublimé corrosif deux combinaisons. L'une d'elles renferme 3 équivalents de sublimé pour 1 équivalent de chlorure de stibéthylium; elle cristallise en lames incolores solubles dans l'eau et dans l'alcool; l'autre est une poudre, peu soluble dans l'eau, renfermant

$$3\,HgCl + 2(SbE^4, Cl).$$

Avec le bichlorure de platine, le chlorure de stibéthylium forme un sel double qu'on obtient en beaux cristaux jaunes assez solubles dans l'eau et dans l'alcool et inaltérables à l'air. Sa composition est exprimée par la formule

$$3(PtCl^2) + 2(SbE^4, Cl).$$

Le *bromure de stibéthylium*, $Sb(C^4H^5)^4Br$, que l'on prépare en saturant l'oxyde par l'acide bromhydrique, cristallise en aiguilles blanches par l'évaporation de sa solution aqueuse.

On obtient l'*oxyde de stibéthylium*, en décomposant une solution d'iodure par l'oxyde d'argent récemment précipité. La liqueur filtrée renferme en dissolution une trace d'argent qu'il faut soigneusement précipiter par l'acide chlorhydrique. La solution concentrée étant évaporée dans le vide laisse un liquide incolore, épais et oléagineux, qui constitue probablement un hydrate d'oxyde de stibéthy-

lium. Comme toutes les bases ammoniées, c'est une substance très-caustique, et qui se comporte généralement avec les dissolutions métalliques, comme la potasse elle-même.

Le sulfate d'oxyde de stibéthylium, $Sb(C^4H^5)^4O, SO^3$, que l'on peut préparer, par double décomposition, avec le sulfate d'argent et l'iodure de stibéthylium, se sépare en petits cristaux durs et anhydres de sa solution aqueuse évaporée sous le vide de la machine pneumatique.

Le nitrate d'oxyde de stibéthylium a été obtenu de même par double décomposition avec le nitrate d'argent et l'iodure de stibéthylium. Par l'évaporation dans le vide de sa solution concentrée, ce sel cristallise en belles et longues aiguilles incolores. Sa composition est exprimée par la formule

$$Sb(C^4H^5)^4O, AzO^5.$$

On s'est assuré que l'oxyde de stibéthylium forme des combinaisons avec les acides carbonique, formique, acétique, succinique, tartrique et racémique.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur les appareils d'induction; par M. Poggendorff (1).

(Lu à l'Académie des Sciences de Berlin dans les séances du 17 décembre 1854 et du 8 janvier 1855.

Les appareils inducteurs construits dans ces dernières années par M. Ruhmkorff possèdent des propriétés remarquables qui ont attiré l'attention des physiciens. Toutefois on s'en est servi comme d'une source puissante d'étincelles électriques sans s'attacher à en bien comprendre le jeu, et

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XCIV, page 289.

lorsqu'on veut se rendre compte des expériences dans lesquelles cet appareil a fonctionné, on rencontre souvent des difficultés qui ne sont point résolues. Ainsi, il est évident que l'appareil doit produire des courants induits égaux et alternativement de directions opposées par suite de l'ouverture et de la fermeture alternative du circuit principal, et néanmoins, dans bien des cas, il se comporte comme une source électrique de direction constante qui offre des pôles aussi bien caractérisés que ceux d'une pile voltaïque. Le nouveau travail de M. Poggendorff fait disparaître ces diverses difficultés, en même temps qu'il donne des renseignements utiles sur la manière de construire et de disposer les diverses parties de l'appareil.

On connaît assez la composition de l'appareil de M. Ruhmkorff. Il est formé : 1° d'une hélice inductrice; 2° d'une hélice induite extérieure à la précédente; 3° d'un faisceau de fils de fer doux placé dans l'axe commun des deux hélices; 4° d'un interrupteur mis en mouvement par le courant principal; et 5° d'un condensateur dont les deux surfaces communiquent avec les deux extrémités de l'hélice inductrice (perfectionnement de M. Fizeau). M. Poggendorff a étudié successivement la construction de ces diverses parties.

La construction de l'hélice inductrice ne donne lieu à aucune observation importante. M. Poggendorff a fait usage de trois hélices inductrices, formées chacune de deux fils de cuivre enroulés parallèlement de $32^{m},5$ de longueur sur 1 millimètre de diamètre. Il a employé quelquefois une quatrième spirale, dont le fil avait 130 mètres de longueur et $0^{mm},067$ de diamètre, dont le volume était par conséquent le même que celui des trois premières.

L'hélice induite n'est pas ordinairement construite d'une manière convenable. On enroule sur un cylindre isolant une grande quantité de fil très-fin, formant un grand nombre de couches superposées, et le plus souvent les deux extrémités du fil se trouvent sur le même bout de l'hélice.

Il résulte de là qu'on rapproche les uns des autres des points où la différence des tensions électriques doit être très-grande, ce qui ne peut que contrarier le développement de ces tensions. Le seul moyen d'éviter complétement cet inconvénient serait de composer l'hélice induite d'anneaux métalliques indépendants, séparés par de grands intervalles; mais comme on ne peut évidemment songer à une telle disposition, il convient de s'en rapprocher en divisant l'hélice induite en plusieurs hélices distinctes, réunies bout à bout, et dont chacune est composée d'un nombre impair de couches de fil; il résulte de cette dernière condition que les extrémités du fil de chacune des hélices élémentaires se trouvent aux deux bouts opposés de l'hélice. M. Poggendorff a construit de cette manière trois hélices différentes. Les deux premières étaient composées de plus de 3000 mètres de fil de cuivre de $0^{mm},15$ de diamètre, et se composaient de huit hélices élémentaires, dont chacune offrait $49^{mm},5$ de diamètre intérieur et $72^{mm},2$ de diamètre extérieur. La troisième hélice, composée pareillement de huit hélices élémentaires qui avaient le même diamètre intérieur et le même diamètre extérieur que les précédentes, contenait seulement 800 mètres de fil de cuivre de $0^{mm},25$ de diamètre. Le fil de chacune de ces hélices était recouvert de soie et enduit d'un vernis isolant fusible (composé de blanc de baleine, d'acide stéarique, d'huile et de cire). M. Poggendorff a rejeté les vernis ordinaires à l'alcool, qui ont l'inconvénient de ne jamais se dessécher complétement dans l'intérieur de l'hélice. Il pense qu'il y aurait de l'avantage à employer, pour tenir la place des vernis, une substance isolante liquide, telle qu'une huile grasse ou une huile essentielle, en enfermant l'hélice tout entière dans une enveloppe convenable. Dans une hélice ainsi construite, une étincelle qui partirait entre deux spires voisines ne détruirait l'isolement que d'une manière temporaire, tandis que, dans les hélices ordinaires, la rupture du vernis

isolant en un point est un accident irréparable qui exige la reconstruction de l'hélice entière.

Dans l'axe commun de l'hélice inductrice et de l'hélice induite, on introduit un faisceau de fils de fer doux. M. Poggendorff a construit les faisceaux dont il s'est servi avec du fil de fer beaucoup plus fin qu'on ne le fait d'ordinaire : c'était du fil de $0^{mm},25$ de diamètre. Chaque faisceau se composait de 4 200 fils de ce genre ; deux faisceaux avaient la même longueur que l'hélice inductrice ; un troisième faisceau était d'une longueur double. M. Poggendorff a reconnu qu'il pouvait supprimer une grande partie des fils de chaque faisceau sans en affaiblir sensiblement l'effet. Il a d'ailleurs trouvé inutile de séparer les fils les uns des autres par un vernis isolant ; la couche d'oxyde, qui ne tarde pas à se former à la surface des fils, est un vernis très-suffisant.

L'interrupteur, dans la plupart des appareils, est inséparable des autres pièces, et même est mis en mouvement par le faisceau de fils de fer qui se trouve dans les hélices. Il est avantageux de faire de cet interrupteur une pièce distincte, mise en mouvement par un électro-aimant particulier. M. Poggendorff a fait construire deux interrupteurs distincts, dont l'un était disposé de manière que l'interruption du courant pût avoir lieu à l'intérieur d'un liquide isolant. Il en a quelquefois employé un troisième, composé d'un électro-aimant qui tourne entre les branches d'un aimant en fer à cheval, et dont le fil plonge par ses deux extrémités dans deux capsules demi-circulaires pleines de mercure. La plupart des cabinets de physique contiennent un petit appareil de ce genre, qui ne sert d'ordinaire qu'à faire comprendre la possibilité d'obtenir un mouvement de rotation continue à l'aide de l'électromagnétisme.

Le condensateur employé par M. Poggendorff est celui que M. Halske a substitué au condensateur des appareils de M. Ruhmkorff. Il se compose simplement d'une feuille

de mica d'environ 2 décimètres carrés de superficie, recouverte d'étain sur les deux faces. Dans ce condensateur la distance des deux armatures est plus petite et surtout plus uniforme que dans les condensateurs à taffetas gommé de M. Ruhmkorff, et les effets sont au moins aussi énergiques sous de beaucoup moindres dimensions. On peut remplacer le mica par du papier à lettre ou tout autre papier fin vernis à la gomme laque. M. Poggendorff a construit plusieurs condensateurs en papier de dimensions diverses, depuis 4 décimètres carrés jusqu'à 7 centimètres carrés. La différence d'action de ces divers condensateurs n'a pas été, à beaucoup près, telle qu'on l'attendait. Lorsqu'on a employé une pile peu énergique, une hélice inductrice à fil gros et court, une hélice induite à fil long et fin, les petits condensateurs ont produit à peu près le même effet que les grands; la longueur des étincelles a été la même, leur éclat et leur largeur ont seulement été un peu moindres. Lorsqu'on a fait usage, au contraire, d'une pile d'un grand nombre d'éléments et d'une hélice inductrice à fil long et fin, c'est-à-dire lorsqu'on s'est placé dans les conditions favorables à la production d'un extra-courant énergique, l'influence des petits condensateurs a été presque nulle, et les grands condensateurs sont devenus nécessaires. Il en a été de même lorsqu'on a fait usage de l'hélice induite dont le fil avait 800 mètres de long et $0^{mm},25$ de diamètre.

On peut distinguer dans le mode d'action de l'appareil trois cas différents. Les deux extrémités du fil induit peuvent être : 1° réunies par un fil conducteur; 2° séparées par de l'air ou un gaz quelconque; 3° séparées par un milieu isolant solide ou liquide. Dans ces trois cas il se produit des phénomènes très-différents.

Premier cas. — Les phénomènes qui se produisent dans le premier cas sont parfaitement connus depuis longtemps. Le circuit induit étant fermé par un conducteur solide ou liquide, il s'y développe des courants de directions alternativement opposées, à chaque interruption et à chaque fer-

meture du circuit principal. Les courants de directions opposées sont d'ailleurs égaux en quantité, mais différents en durée.

Deuxième cas. — Lorsque le circuit induit est interrompu, le courant induit *direct* est le seul qui se développe, et l'hélice induite présente deux pôles bien définis. Cela est démontré par les expériences suivantes.

Les extrémités du fil induit étant séparées par un intervalle trop grand pour qu'il se produise des étincelles, on approche un électroscope de l'une de ces extrémités, mais sans l'amener au contact. L'électroscope se charge par étincelle d'une électricité de nature constante; le signe de cette électricité indique que l'électroscope a toujours été chargé par l'influence du courant direct.

Si l'on rapproche les deux extrémités du fil induit, de manière que des étincelles traversent l'intervalle qui les sépare, on reconnaît aisément, soit à l'aide du galvanomètre, soit à l'aide des procédés électrochimiques, que les étincelles sont dues uniquement au courant induit direct. Les propriétés du courant qui parcourt le circuit induit sont entièrement identiques à celles d'un courant voltaïque de direction constante, mais discontinu. La couche d'air, pour employer l'expression de M. Poggendorff, agit donc comme *un filtre* qui ne laisse passer que les courants d'une direction déterminée; elle peut d'ailleurs n'avoir que l'épaisseur d'une feuille de papier à lettre. Les mêmes phénomènes s'observent lorsque les deux extrémités du fil induit communiquent avec les deux tiges métalliques de l'appareil connu sous le nom d'œuf électrique.

La différence de tension des deux courants induits de l'appareil de Ruhmkorff paraît facile à expliquer. Au moment où le circuit se ferme, l'extra-courant qui s'y produit diminue la tension du courant induit inverse. On peut diminuer de la même manière la tension du courant induit direct en le plaçant dans des conditions analogues. Il suffit de faire passer le courant principal à travers un seul des

deux fils qui constituent l'hélice inductrice, et de réunir, par un conducteur métallique, les deux extrémités du second fil. Le courant induit dans ce deuxième fil réagit sur le courant induit dans l'hélice extérieure, et en diminue la tension au point de faire disparaître toute étincelle. Dans les circonstances ordinaires, la tension du courant induit n'est contrariée que par la tension qui se développe aux extrémités du fil inducteur. Le condensateur de M. Fizeau fait disparaître cette influence.

M. Poggendorff a fait quelques expériences en plongeant l'appareil interrupteur dans un liquide et en supprimant le condensateur. Avec les liquides très-conducteurs, comme l'eau acidulée, l'hélice induite ne donnait que de faibles étincelles, par suite de l'influence de l'extra-courant qui pouvait aisément s'établir, le circuit induit étant réellement fermé par le liquide conducteur au moment de l'interruption. Avec les liquides entièrement dépourvus de conductibilité, comme l'essence de térébenthine, les étincelles étaient également faibles, tout devant évidemment se passer comme dans le cas où l'interruption avait lieu dans l'air. Mais avec les liquides faiblement conducteurs, comme l'alcool, l'eau de source et surtout l'eau distillée, les étincelles d'induction étaient très-fortes, et le condensateur de Fizeau devenait presque inutile, tout en gardant cependant quelque influence.

Troisième cas. — Si une plaque solide non conductrice est interposée entre les extrémités du circuit induit, le courant est complétement interrompu et aucun phénomène ne se produit, du moins lorsque ses extrémités sont des fils métalliques de dimensions ordinaires. Il n'en est pas de même lorsque ses extrémités sont deux plaques d'une certaine étendue, séparées par la lame non conductrice. Les deux bouts du circuit induit se trouvent alors en communication avec les deux armatures d'un véritable condensateur, et il se produit des phénomènes remarquables.

Le condensateur se charge sous l'influence de chaque

courant induit, et se décharge immédiatement après par le fil induit lui-même, de façon qu'on ne peut jamais constater une accumulation sensible d'électricité sur le condensateur. En même temps on voit des apparences lumineuses et on entend des bruits qui indiquent le passage continuel du fluide électrique des plaques sur la lame isolante et *vice versâ*. Par exemple, si l'une des extrémités du fil communique avec une large plaque carrée, et l'autre extrémité avec une petite plaque ronde, séparée de la précédente par une lame de verre, on entend un bruit continuel d'étincelles, et, dans l'obscurité, on voit la plaque ronde environnée d'une auréole lumineuse, produite par un grand nombre de petites étincelles qui semblent dans une agitation incessante. L'auréole est d'autant plus large que la plaque ronde est plus petite. On peut même séparer les plaques de la lame de verre par une couche d'air de quelques millimètres d'épaisseur : on voit alors de nombreuses étincelles qui partent entre les plaques et les deux surfaces de la lame de verre.

Si, en même temps que les extrémités du fil induit communiquent avec les deux armatures d'un condensateur, elles communiquent avec deux boules ou deux pointes rapprochées l'une de l'autre, il part, entre ces deux boules, des étincelles beaucoup plus fortes et plus brillantes que les étincelles ordinaires inductrices. Le condensateur chargé par le courant induit peut, en effet, se décharger par une étincelle qui part entre ces deux boules, aussi bien que par le fil induit lui-même; et, par suite de la grande résistance du fil induit, l'électricité se décharge à peu près en totalité par cette étincelle. En un mot, il n'y a là qu'un phénomène de décharge latérale, comme on peut en produire aisément à l'aide d'un condensateur chargé par la machine électrique (1).

(1) On reconnaîtra dans cette expérience l'expérience de M. Grove, qui a été analysée dans un précédent cahier de ces *Annales*. L'explication qu'en

Note sur un nouveau moyen d'augmenter la puissance des courants d'induction ; par M. Poggendorff (1).

(Lue à l'Académie des Sciences de Berlin, dans la séance du 29 mars 1855.)

Les expériences de M. Poggendorff sur l'influence des liquides peu conducteurs, mentionnées au Mémoire précédent, à la page 381, l'ont conduit à placer l'appareil interrupteur dans l'air raréfié à une pression de 3 à 4 millimètres de mercure. Le résultat de cette expérience a été très-remarquable. Les étincelles d'induction sont devenues tout aussi fortes que par l'emploi du condensateur de M. Fizeau. On a pu, sans inconvénient, retirer ou ajouter ce condensateur. Quelquefois même le condensateur a paru diminuer la puissance des étincelles de l'hélice induite; mais la cause de cette influence nuisible a été tout simplement la rupture de la lame isolante du condensateur, déterminée par la puissance extraordinaire de l'extra-courant. On doit donc se borner à dire qu'en disposant l'appareil interrupteur dans le vide, il devient tout à fait inutile d'employer un condensateur, et que les effets sont les mêmes qu'en opérant dans l'air avec le secours d'un condensateur.

Les apparences lumineuses dans l'œuf électrique sont également produites d'une manière très-remarquable par la disposition qui vient d'être décrite.

Toutefois, il convient d'ajouter que les étincelles de l'appareil interrupteur, placé dans le vide, sont également très-énergiques, et que les surfaces métalliques entre lesquelles elles se produisent s'altèrent très-promptement. Cette circonstance ne permet pas de faire un usage pratique de l'expérience de M. Poggendorff.

---

donne M. Poggendorff est beaucoup plus simple que l'explication proposée par M. Grove et ne saurait guère être contestée. (V.)

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome XCV, page 156.

Jour	Barom. à 0°.	extér. fixe et corr.	mom. tour-nant.	Barom. à 0°.	extér. fixe et corr.	mom. tour-nant.	Barom. à 0°.	extér. fixe et corr.	mom. tour-nant.	Barom. à 0°.	extér. fixe et corr.	mom. tour-nant.	Barom. à 0°.	extér. fixe et corr.	mom. tour-nant.	Barom. à 0°.	extér. fixe et corr.	mom. tour-nant.	Maxima.	Minima.		
1	761,56	4,0	4,1	760,76	6,6	6,8	760,74	8,1	7,9	760,30	6,4	6,5	760,70	4,8	5,0	760,51	2,5	3,2	8,2	−0,8	Quelques nuages	N. ass. fort.
2	760,72	3,8	3,5	760,15	5,6	5,5	758,69	7,0	7,2	758,63	5.8	5,6	758,20	2,6	3,0	757,27	0,4	1,0	7,2	0,3	Nuages ; éclaircies	N. E. faible.
3	754,76	4,0	*4,0	753,41	9,8	9,5	751,46	12,6	12,0	751,05	10,0	9,8	751,05	6,1	6,4	750,71	4,4	4,3	13,0	−0,6	Très-nuageux	S. S. E. faib.
4	748,87	6,3	6,0	748,54	7,0	6,7	748,03	7,9	8,0	749,21	7,5	7,5	751,07	5,6	6,5	752,12	4,8	4,7	9,1	4,0	Couvert	S. O. faib.
5	756,74	3,5	3,4	756,92	5,4	5,5	756,82	6,7	6,5	757,85	6,2	6,2	759,07	4,2	4,4	759.56	2,7	2,8	6,9	2,6	Couv. ; qq. éclaircies	N. O. tr.-f.
6	762,23	5,0	5,0	761,16	9,6	9,5	760,52	12,9	12,6	760,75	12,7	12,5	761,47	9,5	9,4	761,75	6,2	6,4	12,8	0,3	Beau	N. E. faible.
7	761,18	8,8	9,0	760,12	13,3	13,8	759,14	15,0	*9,4	759,12	14,1	14,0	758,94	11,0	*10,6	758,49	8,4	8,3	15,8	4,9	Éclaircies	N. O. faible
8	760,09	8,4	8,8	760,32	10,2	10,3	760,03	10,4	10,5	760,33	8,8	8,8	759,75	7,4	7,8	759,27	7,0	7,1	10,6	5,2	Très-nuageux	O. N. O. fort
9	756,57	7,4	7,5	754,88	9,8	9,2	752,92	11,5	11,3	750.81	10,3	10,2	749,34	9,3	*8,8	747,65	9,8	9,4	12,0	5,3	ouvert	O. faible
10	744,38	10,4	10,5	743,90	10,2	10,5	742,98	10,9	10,9	743,12	9,4	9,4	743,37	6,0	6,3	744,13	5,4	4,5	11,9	8,2	Couv. ; qq. éclaircies	O. fort.
11	745,26	7,6	7,4	747,13	8,6	8,5	749.44	10,3	9,8	750,03	9,1	9,0	750,26	7,8	8,0	749.40	6,2	*6,4	10,3	3,8	Couvert	O. fort.
12	749,37	10.6	*10,5	749,72	13,6	13,4	749,89	14,6	14,5	750,42	14,0	14,0	750,41	11,8	*11,0	750,35	10,6	10,5	14,9	6.0	Couvert	O. faible.
13	748,93	13,3	14,0	747,44	15,3	15,5	746.80	15,6	*15,8	747,72	13,5	12,8	748,73	11,9	12,4	749.89	11,9	12,0	17,6	8,4	Couvert	S. E. faible
14	753,95	11,8	12,0	755,23	14,7	14,0	756,03	16,1	15,6	757,07	15,8	16,0	759,43	12,9	13,0	760,36	9,0	9,3	16,9	8,7	Couvert	N. faible.
15	763,49	10,8	10,8	763,40	16,0	16,2	762,94	17,6	17,0	763,41	16,3	15,5	763,98	12,9	12,8	764,62	10,2	10,0	17,7	6,6	Beau ; vaporeux	O. N. O. faib.
16	765,00	8,6	8,5	764,10	12,6	13,4	763,75	17,8	18,6	761,98	19,4	19,4	762,21	15,7	16,0	762,58	13,7	13,8	17,9	6,9	Beau ; vapeurs	N. N. E faib.
17	762,98	16,5	17,5	761,69	20,2	20,5	760,92	22,3	22,5	760,12	21,0	21,0	761.50	15,0	16,4	761,68	12,2	12,5	22,6	11,0	Beau	N. faible
18	762,53	11,3	12,2	761.53	16,9	17,0	760,44	19,1	19,3	759,66	18,7	19,0	760,16	13,9	13,8	759,74	10,6	11,0	22,3	8,0	Beau	N. N. E. as. f.
19	758,41	15,4	14,5	757,15	19,1	19,4	755,79	21,0	21,6	755,37	21,3	21,0	755,71	16,8	17,0	756,27	13,7	13,9	21,7	9,5	Beau	N. E. as. fort
20	758.71	12,8	13,5	759,32	16,2	16,5	759,24	16,7	17,0	760,43	14,3	14,5	762,96	9,2	9,2	764,96	6,0	6,5	»	9,4	Beau	N. E. fort.
21	766,31	6,6	6,5	766,32	9,5	9,5	765,65	10,8	10,8	765,84	9,3	9,2	766,79	5.7	6,0	767,58	3,4	3.7	11,7	4,8	Beau	S. E. fort.
22	766,98	4,9	5,7	766,10	8,9	8,7	765,20	11,5	11,5	765,19	11,2	11,2	766,04	7,1	7,0	766,30	5,3	5,4	11,6	1.2	Beau	N. N. E. t.-f.
23	766,82	7,8	8,2	765,98	10,1	10,3	764,59	11,7	12,0	764,22	11,0	11,0	764,44	7,8	8,0	764,50	5.3	6,0	12,0	2,0	Beau	N. E. fort.
24	763,93	8,2	8,5	762,41	13,1	13,2	760,72	14,9	15,5	760,06	13,2	13,3	759,39	10,8	11,2	758,03	8,8	9,4	15,7	2,7	Beau ; vapeurs	N. fort.
25	757,45	6,0	5,8	755,67	10,3	10.6	756.26	11,5	11,5	756,50	11,2	11,0	758,45	7,8	8,5	758,96	5,3	5,4	12,5	5,7	Nuages ; larges éclairc.	N. ass. fort
26	760,83	7,6	7,5	761,08	9,5	9,6	760,27	11,3	11,4	760,23	11,5	11,4	761,00	9,8	10,0	761,26	6,8	7,2	11,8	4,3	Nuageux	N. ass. fort
27	761,38	8,2	8,5	760,55	12,0	11,6	759,87	12,3	12,5	759,46	11,7	11,6	760,08	9,9	10,2	759,71	8,4	8,7	13,1	4,7	Nuageux ; cumulus	N. faible.
28	759,15	10,2	10,5	757,89	11,9	11,9	757,29	12,3	12,5	756,93	11,9	11,8	757,92	10,1	10,5	758,03	8,5	8,9	12,5	5,6	Couvert	N. O. faible
29	759,31	6,8	7,3	758,74	9,9	10,2	758,29	11,1	11,9	[1]758,61	9,2	9,4	759,13	6,4	*6,3	758,84	5,1	5,0	11,6	4,7	Éclaircies	N. O. faible
30	759,59	8,9	9,5	758,80	12,6	12,5	758,07	14,7	14,6	757,76	13,0	12,5	758,41	11,0	11,2	758,24	7,9	8,0	15,7	4,1	Nuages ; qq. éclaircies.	N. ass. fort.

(1) Cette observation a été faite à 6 h 20 m.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 9mm,11 ; terrasse, 8mm,18.

Nota. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre, qui n'est, jusqu'à nouvel ordre, qu'un thermomètre d'essai, était mouillé par la pluie.

)UVELLES RECHERCHES SUR LA MINE DE PLATINE;

PAR M. E. FREMY.

PREMIÈRE PARTIE.

Mémoire que je publie aujourd'hui sur les métaux qui .pagnent le platine dans sa mine, a pour but de com- l'histoire de corps qui sont encore peu connus; il tient, du reste, comme toutes les recherches que j'ai ;es dans ces dernières années sur les acides métal- et sur les hydrates, à un travail d'ensemble dans le- les combinaisons des métaux avec l'oxygène et les paux corps simples seront passées successivement rue, afin de fournir à la classification naturelle des simples des documents essentiels.

ır arriver à classer les métaux en familles naturelles, suffit pas de mettre ces éléments en présence de l'oxy- et de déterminer ainsi une affinité qui varie sou- avec l'état moléculaire des corps que l'on examine, il faut étudier les caractères chimiques et physiques ifférents composés que les métaux forment dans leurs inaisons avec l'oxygène, le chlore, le fluor, le brome, , le cyanogène, le soufre, le phosphore, l'arse- ɜtc.: c'est cet ensemble de recherches qui peut seul ettre d'arrêter avec exactitude la classification na- e des métaux.

voulais depuis longtemps étudier à ce point de vue .étaux qui accompagnent ordinairement le platine, et ntrer que ces corps, qui se trouvent associés dans la ɜ mine, s'éloignent les uns des autres par l'ensemble de propriétés et sont loin de constituer une même famille ique : mais jusqu'alors la rareté de la matière pre- ɜ m'avait empêché de donner suite à ce projet.

MM. Démoutis et Chapuis, qui se livrent avec tant d'habileté à la fabrication du platine, ont bien voulu, avec une générosité dont je ne saurais trop les remercier ici, mettre à ma disposition tous les produits qui pouvaient m'être utiles dans mes recherches : il m'a donc été possible de compléter un travail que j'avais commencé autrefois, et de préparer, en quantité considérable, des produits que les chimistes connaissent à peine et dont l'étude présente, au point de vue théorique, une importance incontestable.

Dans cette première partie de mes recherches, j'insiste surtout sur le mode de préparation des métaux qui accompagnent le platine; dans la seconde partie, je ferai connaître les faits nouveaux qui me paraissent de nature à compléter leur histoire.

Composition des résidus de la mine de platine.

Des recherches précédentes m'avaient appris que les produits qui portent dans le commerce le nom de *résidus de la mine de platine*, présentent une composition variable. Je connaissais en outre toutes les difficultés que l'on rencontre dans la préparation, à l'état de pureté, des métaux qui existent dans la mine de platine.

J'ai donc pensé que le point important était d'abord d'analyser avec exactitude les differents résidus de la mine de platine, et de trouver ensuite une méthode facile permettant de préparer les différents métaux qui existent dans ces résidus.

Je crois avoir résolu ces deux questions d'une manière complète : les procédés que je vais décrire pourront être exécutés désormais avec la plus grande facilité par tous les chimistes.

Il résulte de mes analyses que les résidus de la mine de platine peuvent être, quant à leur composition, divisés en trois classes :

1°. *Le résidu en poudre* provient soit des dissolutions

acides précipitées par le fer, soit des alliages contenant du platine et soumis ensuite à l'action de l'eau régale; il est formé principalement d'iridium et de rhodium et ne retient que de petites quantités d'osmium : les métaux qui constituent ce résidu sont insolubles dans l'eau régale, mais ont pu cependant se dissoudre dans cette liqueur, au moment du traitement de la mine et à la faveur du bichlorure de platine.

2°. *Le résidu en paillettes*, qui est connu de tous les chimistes et auquel on donne le nom impropre d'*osmium d'iridium*, est un alliage quaternaire formé d'iridium, de ruthénium, de rhodium et d'osmium : le rhodium ne se trouve dans ces paillettes qu'en petite quantité.

3°. Le troisième résidu que je nommerai *résidu en grains* est ordinairement arrondi et m'a paru formé essentiellement de rhodium, d'osmium et d'iridium.

Il est important de tenir compte des compositions précédentes dans la préparation des différents métaux qui accompagnent le platine : ainsi, pour obtenir le rhodium, on doit opérer sur les résidus en poudre ou sur ceux qui sont en grains : les trois espèces de résidus conviennent à la préparation de l'iridium; les résidus en paillettes permettent seuls de préparer facilement le ruthénium; quant à l'osmium, il faut le retirer principalement des résidus en grains et en paillctes.

Ces résultats analytiques étant une fois établis, je vais faire connaître la méthode que j'emploie pour obtenir à l'état de pureté les métaux que je viens de nommer.

Préparation de l'osmium.

L'osmium me paraît être le métal que l'on doit chercher en premier lieu à retirer des résidus de la mine de platine, parce que les vapeurs d'acide osmique qui tendent à se former sous l'influence des corps oxydants, rendent toujours ce traitement dangereux. J'ai fait connaître dans un travail

précédent une méthode qui permet déjà d'extraire avec assez de facilité l'osmium des résidus de la mine de platine : elle consiste à retirer, au moyen de l'acide azotique, l'acide osmique qui existe dans le résidu que l'on a calciné avec du nitre, et à transformer ces acides en osmite de potasse, qui lui-même peut servir ensuite à préparer facilement l'osmium et toutes ses combinaisons. Mais je dois dire que ce procédé, confié même à des mains exercées, n'est pas sans danger, et pour mon compte, j'ai eu trop souvent l'occasion de constater que, pendant les distillations, l'opérateur ne peut pas toujours se mettre à l'abri des vapeurs si redoutables d'acide osmique.

J'ai donc dû rechercher un mode de préparation de l'osmium plus simple encore que celui que j'avais fait connaître précédemment.

Quand on considère les propriétés générales de l'osmium, et que l'on voit ce métal s'oxyder à la température ordinaire lorsqu'il est divisé, brûler dans l'oxygène quand on le chauffe légèrement, et donner naissance alors à un acide volatil qui est l'acide osmique, il est impossible de ne pas reconnaître que l'osmium présente les plus grandes analogies avec le soufre, le phosphore, l'arsenic, et que ce métal joue, dans la mine de platine, le rôle que les corps précédents remplissent dans les sulfures, les phosphures et les arséniures naturels.

Ce rapprochement me conduisait naturellement à rechercher si les osmiures de la mine de platine ne pourraient pas, sous l'influence de l'oxygène, *se griller* à la manière des sulfures ou des arséniures et donner directement de l'acide osmique pur.

L'expérience est venue confirmer complétement cette prévision et établir ainsi une analogie bien remarquable entre les sulfures, les arséniures et les osmiures.

Mes premiers essais ont été faits au moyen de l'oxygène : les résidus de la mine de platine étaient introduits dans une

petite nacelle placée dans un tube de porcelaine que je chauffais au rouge et dans lequel je faisais arriver un courant d'oxygène; j'ai vu se produire immédiatement de beaux cristaux d'acide osmique qui venaient se condenser dans des boules en verre se trouvant en communication avec le tube de porcelaine, ou qui, arrivant dans une dissolution de potasse, produisaient de l'osmiate de potasse que l'alcool transformait ensuite en osmite cristallisé. Reconnaissant avec quelle facilité j'opérais le grillage au moyen de l'oxygène pur, j'ai essayé de remplacer le gaz oxygène par un courant d'air, et cette fois encore l'expérience a réussi d'une manière complète.

La question était donc résolue; l'osmium pouvait être extrait *par simple grillage* de la mine de platine, et cette préparation, qui autrefois présentait de grandes difficultés, devenait une des plus simples de la chimie.

Sans m'arrêter ici aux tâtonnements que j'ai dû faire pour régulariser le grillage du résidu de la mine de platine, je vais décrire l'appareil qui a fonctionné pendant longtemps dans mon laboratoire et qui, à ma demande, est monté aujourd'hui dans l'usine de MM. Demoutis et Chapuis : il pourra fournir aux chimistes des produits qui ne peuvent manquer de recevoir quelques applications intéressantes.

Le résidu de la mine de platine est placé dans une nacelle O (voyez *Pl. I*) qui peut être en porcelaine ou en platine et que l'on introduit dans le tube CD qui est également en porcelaine ou en platine; un fourneau F porte la température du tube au rouge vif; le tube contient dans son intérieur de petits fragments de porcelaine E sur lesquels l'oxyde de ruthénium, dont je parlerai plus loin, peut se condenser; les appareils condensateurs sont préservés de la chaleur au moyen d'un écran G. Le courant d'air est déterminé dans l'appareil par un aspirateur ordinaire à courant d'eau N.

L'air atmosphérique, avant d'arriver dans le tube, tra-

verse une série de flacons AB contenant de la ponce sulfurique et de la ponce alcaline destinées à débarrasser l'air de l'acide carbonique et des corps organiques qu'il contient toujours. Le tube se trouve en communication avec plusieurs ballons de verre IK constamment refroidis par des courants d'eau; l'acide osmique vient se condenser dans ces ballons.

L'air atmosphérique qui a traversé les ballons et qui est saturé de vapeurs d'acide osmique, passe dans un grand flacon M qui contient une dissolution concentrée de potasse, et se rend en dernier lieu dans l'aspirateur N. La potasse retient et fixe l'acide osmique à l'état d'osmiate de potasse. Comme l'acide osmique est réduit avec une grande facilité par les corps organiques, on doit éviter, dans la construction de cet appareil, l'emploi des bouchons : aussi les ajutages HD et J doivent-ils entrer à frottement dans les tubes; il peuvent être en verre ou en platine. Le tube L qui conduit les vapeurs d'acide osmique dans la dissolution de potasse doit également entrer à frottement dans la tubulure du ballon K.

L'appareil marche avec une grande régularité; au bout de quelques heures les ballons se trouvent remplis de beaux cristaux d'acide osmique : lorsque l'opération est terminée, les ballons condensateurs sont fermés au moyen de bouchons en verre que l'on a fait user avec soin.

Les résidus qui se grillent avec le plus de facilité et qui donnent la plus grande quantité d'acide osmique sont ceux en petites paillettes; la proportion d'acide osmique qu'ils peuvent former par le grillage dépasse souvent 40 pour 100 du poids du résidu de platine que l'on a employé.

Lorsqu'on a eu la précaution de nettoyer avec soin les ballons et de préserver l'acide osmique de l'influence des matières organiques, les cristaux restent toujours blancs; s'ils étaient colorés, on mettrait le ballon qui contient l'acide osmique impur en rapport, par une de ces tubu-

lures, avec de nouveaux appareils condensateurs, et en chauffant légèrement, l'acide osmique, distillant avec lenteur, viendrait se déposer alors dans les nouveaux ballons et donner des cristaux très-pnrs.

L'opération que je viens de décrire donne, comme on le voit, de l'acide osmique qui se condense dans les ballons et de l'osmiate de potasse qui s'est formé dans le flacon M. L'osmiate de potasse qui existe dans le flacon, ou celui que l'on peut produire en traitant l'acide osmique par la potasse, donne très-facilement de l'osmium. Pour obtenir ce métal dans un grand état de pureté, je traite d'abord l'osmiate de potasse par une petite quantité d'alcool qui réduit en partie le sel alcalin et précipite l'osmite de potasse sous la forme d'une poudre rose, cristalline, insoluble dans une eau alcoolique : ce sel est lavé à l'alcool faible, puis traité par une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque : par l'action du sel ammoniacal, l'osmite de potasse se transforme en un corps jaune insoluble que j'ai décrit dans un Mémoire précédent et qui doit être considéré comme une combinaison de chlorhydrate d'ammoniaque et d'osmiamide ayant pour formule

$$(Az\,H^3,\ H\,Cl),\ Os\,O^2,\ Az\,H^2.$$

Ce composé jaune peut être lavé avec une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque qui ne le dissout pas; en le calcinant ensuite dans un courant d'hydrogène, afin d'éviter l'oxydation de l'osmium au contact de l'air, on obtient ce métal à l'état de pureté.

La méthode que je viens de décrire permet donc de produire, au moyen du résidu de la mine de platine :

1°. L'osmium pur;

2°. L'acide osmique;

2°. L'osmite de potasse;

4°. La combinaison jaune contenant l'osmiamide.

Pour obtenir l'osmite de potasse en cristaux volumineux, on doit, au lieu d'employer l'alcool, se contenter de faire

bouillir la dissolution d'osmiate de potasse et l'évaporer ensuite à une douce chaleur; dans ce cas l'acide osmique se trouve réduit ou bien se dédouble en acide osmieux et en acide *perosmique;* la liqueur laisse déposer, en se refroidissant, de l'osmite de potasse qui cristallise en octaèdres réguliers d'une grande netteté.

Je viens de parler de la formation d'un acide plus oxygéné que l'acide osmique qui prendrait naissance dans le dédoublement d'un osmiate alcalin : plusieurs expériences, dont les détails seront publiés dans un Mémoire spécial sur l'osmium, tendent à démontrer l'existence de ce composé. En effet, lorsqu'on expose au contact de l'oxygène de l'osmiate de potasse, on constate d'abord une absorption de ce gaz, et la liqueur qui est incolore au moment de la combinaison de l'acide osmique avec l'alcali se colore peu à peu et finit par prendre une teinte brune.

Cette dissolution, évaporée dans le vide, donne des cristaux bruns qui se changent en osmiates par l'action des corps désoxydants : si l'acide contenu dans ce sel est représenté, comme quelques analyses me le font croire, par la formule

$$Os\,O^5,$$

la série d'oxydation de l'osmium devient alors

$$Os\,O,\ Os^2\,O^3,\ Os\,O^2,\ Os\,O^3,\ Os\,O^4,\ Os\,O^5.$$

et présente avec celles de l'azote, du phosphore et de l'arsenic, des analogies bien remarquables.

Préparation du ruthénium.

Le ruthénium, dont la découverte est due, comme on le sait, à M. Claus, n'a été obtenu jusqu'à présent que par un petit nombre de chimistes.

Le mode de préparation de ce métal, que je vais faire connaître, diffère de celui qui a été décrit par M. Claus; il donne immédiatement un produit très-pur et met l'opéra-

LIBRAIRIE DE LANGLOIS ET LECLERCQ
10, RUE DES MATHURINS-SAINT-JACQUES.

GÉOLOGIE APPLIQUÉE

TRAITÉ
DU GISEMENT ET DE L'EXPLOITATION
DES

MINÉRAUX UTILES

PAR

M. AMÉDEE BURAT
Ingénieur
Professeur de Géologie et d'Exploitation des Mines à l'École centrale
des arts et manufactures

TROISIÈME ÉDITION
divisée en deux parties

GÉOLOGIE — EXPLOITATION

Deux forts volumes in-8°
illustrés de Vues pittoresques gravées sur acier
et de nombreuses figures intercalées dans le texte
Prix : brochés, 15 fr.



PROSPECTUS.

La géologie a pris aujourd'hui rang parmi les sciences exactes; sa nomenclature, ses classifications, ses théories mêmes, sont fixées autant que le permettent les faits accessibles à l'observation. Née, il y a un demi-siècle à

peine, dans les exploitations de la Saxe, cette science est déjà assez avancée pour rendre d'éminents services dans une multitude d'applications.

L'exploitation des mines et des carrières est devenue la première de ces applications, depuis que les richesses minérales sont appréciées comme la base la plus solide de toute puissance industrielle.

Mais les applications de la géologie ne se bornent pas à l'exploitation des substances minérales. L'agriculture lui doit des enseignements précieux, car ce sont les études géologiques qui lui ont enseigné où se trouvaient les marnes, les argiles, les sables, les pierres à chaux, si utiles pour l'amendement des terres.

L'établissement des PUITS ARTÉSIENS est une nouvelle preuve de l'utilité de la géologie. Lorsque ces puits se sont répandus de l'Artois dans le reste de la France, chaque bassin fut étudié, exploré dans ses parties les mieux disposées, et les fontainiers-sondeurs sont devenus aujourd'hui des géologues pratiques.

Toutes les industries ont pour but de transformer des matières premières quelconques; une seule crée, pour ainsi dire, ces matières premières, c'est l'industrie des mines. N'est-ce pas, en effet, l'exploitation qui alimente les usines métallurgiques, chargées elles-mêmes d'entretenir celles qui ont pour but l'appropriation des métaux à nos usages? En voyant nos villes s'enrichir de machines et de métiers, nos provinces se couvrir de chemins de fer, n'est-on pas involontairement conduit à penser au minerai qui doit, tout d'abord, être extrait du sol pour fournir la matière première, et à la houille

qui sert à sa réduction ? L'exploitation des mines est donc devenue l'instrument principal du commerce, auquel elle livre les combustibles et les métaux.

La plupart des États pourraient se suffire à eux-mêmes sous le rapport agricole ; mais les richesses minérales, réparties avec irrégularité à la surface du globe, ont amené entre eux des échanges nécessaires. La houille, par exemple, ne se trouve que dans des bassins peu étendus et presque tous accumulés vers la partie occidentale de l'Europe; les mines métalliques sont presque toutes concentrées dans quelques districts circonscrits, tandis que des surfaces immenses en sont dépourvues.

Outre l'irrégularité de cette répartition des richesses minérales, l'aptitude industrielle des populations influe d'une manière remarquable sur les extractions ; il y a, en quelque sorte, une proportion constante entre les éléments de civilisation d'un pays et le parti qu'il sait tirer des richesses du sol. Aussi, l'historique des mines, loin de ne présenter qu'un intérêt de curiosité, a-t-il conservé et transmis des documents qui ont été de la plus grande utilité, et ont déterminé souvent des entreprises heureuses.

L'extension donnée depuis quelques années à l'enseignement scientifique industriel, la propension des esprits sérieux à rechercher la connaissance de nos richesses minérales et les meilleurs modes d'exploitation qu'il convenait de leur appliquer, imposaient à M. Amédée Burat l'obligation de refondre sa GÉOLOGIE APPLIQUÉE et de lui donner tous les développements que comporte l'état actuel de la science.

Cette troisième édition est donc un travail tout à fait nouveau.

Pour en rendre l'étude plus graduelle, l'auteur a divisé son livre en deux volumes ou parties; le premier contient la GÉOLOGIE, le second, l'EXPLOITATION DES MINES.

Le premier volume est un traité complet de géologie pratique, où se déroulent successivement les questions relatives aux roches, aux combustibles minéraux et aux gîtes métallifères. Tous les phénomènes que présentent la structure et la composition du globe terrestre y sont exposés de la manière la plus claire et la plus complète.

Le second volume, consacré à l'exploitation des mines, présente les applications de ces études théoriques.

Tous les procédés mis en usage y sont décrits avec la plus scrupuleuse exactitude.

Laissant de côté les méthodes anciennes et abandonnées, M. A. Burat n'appelle l'attention de ses lecteurs que sur celles dont l'expérience a constaté la supériorité; et c'est ainsi qu'il a pu renfermer, dans un seul volume, l'étude complète de l'exploitation des mines, sans en négliger aucune partie.

Ainsi développée, la GÉOLOGIE APPLIQUÉE conservera le rang que ses deux premières éditions lui ont assigné parmi les ouvrages éminemment utiles.

Ch. Lahure, imprimeur du Sénat et de la Cour de Cassation
(ancienne maison Crapelet), rue de Vaugirard, 9.

teur à l'abri des erreurs qu'il est si facile de commettre dans l'extraction des métaux qui accompagnent le platine.

Il résulte de mes expériences que le ruthénium est plus oxydable que le platine et même que l'argent, car il absorbe l'oxygène lorsqu'on le chauffe dans un courant d'air, et il se transforme en peroxyde; une partie de cet oxyde reste dans l'alliage que l'on soumet au grillage, dans l'appareil décrit précédemment, mais l'autre est entraînée, à la faveur des vapeurs d'acide osmique, dans la partie du tube qui se trouve en communication avec les ballons condensateurs.

En plaçant donc, comme l'indique la figure, quelques fragments de porcelaine représentés en E à l'extrémité du tube de grillage, on les trouve recouverts, après l'opération, de très-beaux cristaux d'oxyde de ruthénium.

Le résidu de platine qui convient le mieux à cette préparation est celui qui se présente en petites paillettes : lorsque le grillage a été conduit pendant quelques heures, ce résidu est recouvert lui-même de belles aiguilles d'oxyde de ruthénium : pour séparer cet oxyde du résidu métallique, on a recours à l'hydrate de potasse en fusion qui dissout l'oxyde de ruthénium, comme M. Claus l'a démontré, en prenant une coloration brune très-intense.

L'oxyde de ruthénium, préparé par la méthode précédente, c'est-à-dire par le grillage du résidu de platine, est très-dur, d'un aspect violacé, présentant des reflets métalliques : soumis à l'influence de l'hydrogène, il se réduit avec une grande facilité et donne du ruthénium pur. M. de Senarmont a bien voulu déterminer sa forme avec une grande précision, et il l'a trouvé isomorphe avec l'acide stannique SnO^2, et cristallisant par conséquent sous la forme du prisme droit à base carrée. Mes analyses démontrent du reste que cet oxyde peut être représenté dans sa composition par 1 équivalent de ruthénium et 2 équivalents d'oxygène.

Cette troisième édition est ... ...nium.

nouveau. ... 0,679

Pour en rendre l'é ... 0,152

son livre en deux ... 0,527

tient la GÉOLOGIE ... en centièmes.

Le premier ... 22,4

pratique, o ... 77,6

100,0

relatives a

gîtes m ... cet oxyde par la formule

la str ... RhO^2,

expc ... les nombres suivants :

Oxygène.................	23,6
Ruthénium...............	76,4
	100,0

p

Cet oxyde correspond donc par sa composition aux peroxydes de palladium et de platine : il peut être employé pour produire tous les sels de ruthénium.

Préparation de l'iridium.

L'iridium me paraît être le métal que l'on retire avec le plus de facilité de la mine de platine; les trois résidus en poudre, en paillettes et en grains conviennent également à la préparation de ce métal; seulement, avant de traiter les résidus en paillettes et en grains pour en retirer l'iridium, il est convenable d'en extraire d'abord par le grillage la plus grande partie de l'osmium et du ruthénium qu'il contient.

Le résidu est alors chauffé dans des creusets en terre réfractaire avec 4 parties de nitre; la masse est reprise par l'eau bouillante et évaporée; la liqueur abandonne souvent, en se refroidissant, de l'osmite de potasse qui cristallise en octaèdres réguliers noirs et dont la poussière est d'un beau

…l provient de l'action du nitre sur l'osmium qui a …grillage; il s'est formé d'abord de l'osmiate de … été ramené à l'état d'osmite par l'action de …e potasse qui reste toujours en petite quantité …a calcination du nitre. L'eau mère alcaline contient …a des traces d'oxyde de ruthénium.

La partie de la masse qui est insoluble dans l'eau est soumise à l'action de l'eau régale qui transforme l'iridium en chlorure; mais comme cette masse retient encore de la potasse, il se forme en même temps du chlorure de potassium, qui, s'unissant au chlorure d'iridium, produit un sel double qui colore l'eau bouillante en brun, et qui, par le refroidissement, se dépose en octaèdres réguliers d'un brun noirâtre.

Ce chlorure double, calciné avec de la potasse ou chauffé dans un courant d'hydrogène, donne de l'iridium pur. On peut encore, pour obtenir l'iridium, changer ce composé en sel ammoniacal au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque et le soumettre ensuite à la calcination.

Préparation du rhodium.

Les sels de rhodium ont été obtenus rarement à l'état de pureté, car leurs caractères génériques donnés par les différents ouvrages de chimie sont souvent contradictoires.

On pense généralement que le rhodium et ses différentes combinaisons sont difficiles à préparer, et que ce métal n'existe qu'en petite quantité dans les résidus de la mine de platine. Il résulte, au contraire, de mes expériences, que la préparation des sels de rhodium ne présente pas de difficultés sérieuses, et que ce métal se trouve souvent en proportion considérable dans les résidus de la mine de platine.

Les paillettes, qui par leur grillage ont donné déjà de l'acide osmique et de l'oxyde de ruthénium, ou bien les ré-

Analyse de l'oxyde de ruthénium.

Oxyde de ruthénium.......	0,679
Oxygène.................	0,152
Ruthénium...............	0,527

Composition en centièmes.

Oxygène.................	22,4
Ruthénium...............	77,6
	100,0

En représentant cet oxyde par la formule

$$RhO^2,$$

la théorie donne les nombres suivants :

Oxygène.................	23,6
Ruthénium...............	76,4
	100,0

Cet oxyde correspond donc par sa composition aux peroxydes de palladium et de platine : il peut être employé pour produire tous les sels de ruthénium.

Préparation de l'iridium.

L'iridium me paraît être le métal que l'on retire avec le plus de facilité de la mine de platine; les trois résidus en poudre, en paillettes et en grains conviennent également à la préparation de ce métal; seulement, avant de traiter les résidus en paillettes et en grains pour en retirer l'iridium, il est convenable d'en extraire d'abord par le grillage la plus grande partie de l'osmium et du ruthénium qu'il contient.

Le résidu est alors chauffé dans des creusets en terre réfractaire avec 4 parties de nitre; la masse est reprise par l'eau bouillante et évaporée; la liqueur abandonne souvent, en se refroidissant, de l'osmite de potasse qui cristallise en octaèdres réguliers noirs et dont la poussière est d'un beau

rose ; ce sel provient de l'action du nitre sur l'osmium qui a échappé au grillage ; il s'est formé d'abord de l'osmiate de potasse qui a été ramené à l'état d'osmite par l'action de l'azotite de potasse qui reste toujours en petite quantité après la calcination du nitre. L'eau mère alcaline contient aussi des traces d'oxyde de ruthénium.

La partie de la masse qui est insoluble dans l'eau est soumise à l'action de l'eau régale qui transforme l'iridium en chlorure ; mais comme cette masse retient encore de la potasse, il se forme en même temps du chlorure de potassium, qui, s'unissant au chlorure d'iridium, produit un sel double qui colore l'eau bouillante en brun, et qui, par le refroidissement, se dépose en octaèdres réguliers d'un brun noirâtre.

Ce chlorure double, calciné avec de la potasse ou chauffé dans un courant d'hydrogène, donne de l'iridium pur. On peut encore, pour obtenir l'iridium, changer ce composé en sel ammoniacal au moyen du chlorhydrate d'ammoniaque et le soumettre ensuite à la calcination.

Préparation du rhodium.

Les sels de rhodium ont été obtenus rarement à l'état de pureté, car leurs caractères génériques donnés par les différents ouvrages de chimie sont souvent contradictoires.

On pense généralement que le rhodium et ses différentes combinaisons sont difficiles à préparer, et que ce métal n'existe qu'en petite quantité dans les résidus de la mine de platine. Il résulte, au contraire, de mes expériences, que la préparation des sels de rhodium ne présente pas de difficultés sérieuses, et que ce métal se trouve souvent en proportion considérable dans les résidus de la mine de platine.

Les paillettes, qui par leur grillage ont donné déjà de l'acide osmique et de l'oxyde de ruthénium, ou bien les ré-

sidus en poudre, conviennent parfaitement à la préparation du rhodium.

Je commence d'abord par séparer, au moyen du nitre et par le traitement qui vient d'être décrit précédemment, la plus grande quantité d'iridium qui se trouve dans ces résidus, et je les mélange ensuite avec un grand excès de chlorure de sodium : le tout est introduit dans un tube de terre, et soumis, suivant l'excellente méthode de M. Wöhler, à l'action du chlore sec. La température du tube ne doit pas dépasser le rouge sombre; il se forme, dans cette circonstance, du chlorure double de sodium et de rhodium. La masse, reprise par l'eau, donne une liqueur d'un rose foncé qui, par l'évaporation, abandonne des cristaux octaédriques violets de chlorure double de sodium et de rhodium; ces cristaux, par leur volume, leur couleur et leur régularité, rappellent ceux qui sont produits par l'alun de chrome.

Ce sel contient 29 pour 100 de rhodium; il permet de préparer avec facilité tous les composés de ce métal qui présentent de l'intérêt. En anticipant un peu sur les faits qui sont décrits dans le travail que je prépare en ce moment sur le rhodium, je ferai connaître ici les différents produits que le chlorure double de rhodium et de sodium permet d'obtenir facilement.

Pour en retirer le rhodium, on peut d'abord le réduire par le zinc ou bien le calciner dans un courant d'hydrogène.

On peut également le traiter par une dissolution concentrée de chlorhydrate d'ammoniaque; quand le sel retient un peu d'iridium, ce métal se précipite immédiatement à l'état de sel double insoluble; la liqueur, soumise à l'évaporation, donne de beaux prismes de chlorure double ammoniacal qui laissent, par la calcination, un résidu de rhodium pur.

Le chlorure double de rhodium permet encore de prépa-

rer, sous différentes formes, le peroxyde de rhodium, dont j'ai fait une étude particulière.

Oxyde hydraté. — J'obtiens cet oxyde en traitant la dissolution du chlorure double par un excès de potasse qui dissout le précipité de sous-chlorure qui s'est formé d'abord. Cette liqueur, soumise pendant quelques secondes à l'ébullition, se décolore complétement et laisse déposer de l'oxyde jaune hydraté. Ainsi, contrairement aux assertions qui se trouvent dans les Traités de Chimie, l'oxyde de rhodium, qui correspond aux sels roses, est insoluble dans un excès d'alcali.

Oxyde anhydre non cristallisé. — Je prépare cet oxyde par différentes méthodes : 1° en calcinant le chlorure double avec du nitre et lavant le résidu insoluble avec une liqueur acidifiée par l'acide sulfurique; 2° en chauffant le sel double avec du chlorate de potasse; 3° en calcinant l'hydrate dont la préparation vient d'être décrite.

Oxyde anhydre cristallisé. — J'attachais une grande importance à la préparation de cet oxyde cristallisé, parce que la cristallisation devient, pour des oxydes de cette nature, un caractère de pureté qu'il faut bien se garder de négliger, et qu'elle permet, au moyen des considérations d'isomorphisme, de déterminer la formule du corps cristallisé que l'on a produit.

J'ai été assez heureux pour obtenir facilement l'oxyde de rhodium cristallisé, en faisant passer au rouge un courant d'oxygène sur le chlorure double de sodium et de rhodium, dont j'ai parlé précédemment. Sous l'influence des vapeurs de chlorure de sodium qui tendent à se former, l'oxyde de rhodium donne des cristaux très-brillants; malheureusement ces cristaux ne présentent pas la consistance de ceux produits par l'oxyde de ruthénium; ils sont fibreux, et il a été impossible jusqu'à présent de déterminer avec exactitude leur forme.

Ces cristaux sont assez légers pour rester pendant un

certain temps en suspension dans l'eau; on peut donc, au moyen des lavages, les séparer des petites quantités de rhodium avec lesquelles ils se trouvent souvent mélangés; le métal est beaucoup plus lourd que l'oxyde, et reste au fond des vases dans lesquels le lavage est effectué, tandis que l'oxyde est entraîné par l'eau.

L'oxyde de rhodium, préparé par les différents procédés que je viens de décrire, présente plusieurs propriétés curieuses : il se réduit avec incandescence dans l'hydrogène; *il est donc pyrophorique dans ce gaz*. Il peut, à la manière du platine divisé, opérer par sa présence des réactions chimiques. Ainsi, lorsqu'on l'introduit dans l'eau de chlore, il détermine immédiatement la décomposition de l'eau en produisant de l'oxygène et de l'acide chlorhydrique.

Caractères distinctifs des sels de rhodium.

Comme les caractères des sels de rhodium n'ont pas toujours été donnés avec netteté, je crois devoir rappeler ici les propriétés qui permettent toujours de constater la présence du rhodium dans une liqueur et la pureté du sel de rhodium.

Potasse. — La potasse forme d'abord, dans les dissolutions de rhodium, un sous-sel jaune insoluble, qui se dissout ensuite complétement dans un excès d'alcali; la liqueur portée à l'ébullition donne un précipité jaune d'oxyde de rhodium, insoluble dans un excès d'alcali; la dissolution se décolore alors complétement. Si la liqueur restait jaune, ou si elle prenait à l'air une teinte bleue, c'est que le sel de rhodium ne serait pas pur, et qu'il contiendrait probablement de l'iridium : le précipité d'oxyde hydraté dont je viens de parler devient d'un vert foncé, par l'action de l'oxygène ou par celle des composés oxygénants.

Ammoniaque. — Ce réactif, ajouté lentement dans un chlorure de rhodium, produit, surtout par l'ébullition, un précipité jaune, que l'on a pris bien à tort pour du rhodate

d'ammoniaque : ce corps jaune est un composé chloré ammoniacal, qui sera décrit dans mon Mémoire sur le rhodium.

Chlorhydrayte d'ammoniaque. — Ce réactif, comme on le sait, ne forme pas de précipité dans un sel de rhodium; seulement, en évaporant la liqueur, on obtient le sel ammoniaco-rhodique, qui cristallise en prismes dans des liqueurs neutres, et en écailles micacées dans des dissolutions acides.

Sulfites alcalins. — Ces sels décolorent les dissolutions de rhodium et forment des précipités presque blancs dans lesquels le rhodium a perdu les propriétés que l'on constatait lorsqu'il était engagé dans une combinaison saline : le métal se trouve alors dans le même état que le fer dans les cyanoferrures.

Ces sels sulforhodiques appartiennent du reste à une classe nouvelle de combinaisons métalliques que je ferai connaître bientôt, et que l'on peut obtenir d'une manière générale en soumettant à l'action des sulfites alcalins les sels de mercure, d'argent, d'or, de platine, d'iridium, d'osmium, de rhodium, de palladium, etc.

Conclusions.

Il résulte des faits qui précèdent que, pour épuiser complétement le résidu de la mine de platine et en retirer avec facilité les corps qui le constituent, il faut le soumettre successivement aux opérations suivantes :

1°. *Un grillage au contact de l'air,* qui donne de l'acide osmique très-pur, dont la proportion représente souvent 40 pour 100 du poids du résidu employé, et qui produit en outre de l'oxyde de ruthénium cristallisé.

2°. *Une fusion avec le nitre,* qui, en oxydant l'iridium, le rend soluble dans l'eau régale.

3°. *Un traitement par l'eau régale,* qui dissout l'iridium,

que l'on précipite ensuite par un sel de potasse ou par le chlorhydrate d'ammoniaque.

4°. *Un traitement par le chlore sec, en présence d'un sel marin,* qui donne naissance à un chlorure double de rhodium et de sodium servant à préparer tous les autres composés de rhodium.

Il est rare que le traitement que je viens d'indiquer lorsqu'il n'est pratiqué qu'une fois, suffise pour épuiser un résidu de la mine de platine ; il faut souvent soumettre le même résidu à plusieurs séries d'opérations faites dans le même ordre.

Les procédés que j'emploie pour extraire les métaux de la mine de platine mettent en évidence, comme on le voit, quelques faits intéressants pour la théorie.

Ils démontrent d'abord que l'osmium joue en quelque sorte dans cette mine le rôle de l'arsenic dans les arséniures, ou celui du soufre dans certains sulfures métalliques, et qu'un grillage peut l'enlever complétement : ils établissent, en outre, que l'oxydabilité des corps simples ne se trouve pas toujours en rapport avec leur solubilité dans l'eau régale, puisque le ruthénium et le rhodium, qui, à l'état de pureté, sont insolubles dans l'eau régale, se combinent directement à l'oxygène, et forment des oxydes qui résistent, sans se décomposer, aux températures les plus élevées.

En ne consultant que l'affinité des métaux pour l'oxygène, l'osmium devrait être placé à côté de l'arsenic et de l'antimoine, tandis que le rhodium et le ruthénium précéderaient l'argent et même le mercure.

Ces rapprochements, fondés sur le degré d'oxydabilité des métaux, s'accorderont-ils avec l'ensemble de leurs propriétés? C'est une question que je traiterai dans la suite de ce travail.

RECHERCHES SUR LES EFFETS ÉLECTRIQUES PRODUITS AU CONTACT DES SOLIDES ET DES LIQUIDES EN MOUVEMENT;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

Mémoire lu à l'Académie des Sciences dans sa séance du 25 juin 1855.

Dans une série de recherches entreprises conjointement avec mon père, il y a une quinzaine d'années, nous avions observé que si l'on termine les deux extrémités du fil d'un multiplicateur très-sensible par deux lames de platine plongeant dans l'eau distillée et ne présentant aucune trace de polarisation, et que l'on vienne à retirer une lame de l'eau puis à la plonger de nouveau immédiatement après, l'aiguille du galvanomètre se dévie et indique que cette lame déplacée prend l'électricité négative. Nous avions pensé que l'effet était dû à ce que la lame retirée de l'eau et se trouvant dans l'air, une portion du gaz adhérait à sa surface et donnait lieu après la seconde immersion à un courant électrique provenant de l'action du gaz sur le liquide ou sur le platine.

Ce fait ne m'ayant pas paru complétement expliqué, je l'ai étudié à différentes reprises afin de reconnaître s'il n'avait pas une autre cause que celle qui vient d'être signalée. J'avais pensé d'abord qu'il se produisait peut-être un simple frottement entre l'eau et la lame de platine, frottement d'où résultait un courant électrique; en effet, en agitant une des lames dans l'eau, sans la sortir du vase, on observe le même effet qu'en la soulevant dans l'air, puis la plongeant de nouveau. On pouvait concevoir la possibilité de ce résultat si l'on remarque qu'il se dégage de l'électricité par frottement aussi bien entre les corps solid[illegible] [illegible]ucteurs que lorsqu'ils sont mauvais conducteur[illegible]

l'on emploie des précautions convenables (1); en outre, les effets électriques produits par le frottement de la vapeur humide à la sortie des chaudières indiquent que les gouttelettes d'eau par leur frottement contre les parois par où débouche le courant gazeux, peuvent, à la manière des corps solides, donner de l'électricité. Mais en variant les expériences et en faisant usage de métaux et de liquides différents, je suis parvenu à des résultats qui montrent que, dans certains cas, les phénomènes produits au contact des solides et des liquides en mouvement ne peuvent être expliqués d'une manière satisfaisante qu'en admettant une action électrique de frottement, et que, dans d'autres, ces phénomènes proviennent en grande partie des effets de polarisation et d'actions secondaires dont l'étude est l'objet de ce Mémoire.

Actions au contact d'un métal et d'un liquide, l'un des corps étant en mouvement.

Pour régulariser le mouvement des lames métalliques dans les liquides et étudier avec soin tous les effets produits, j'ai adopté la disposition suivante, en modifiant un peu un des appareils employés par mon père et connus sous le nom d'appareils dépolarisateurs (2) : dans un vase cylindrique AB, *fig.* 1, d'un diamètre de 15 centimètres, on a plongé verticalement deux lames ou deux fils *a*, *b* du métal sur lequel on veut opérer, soit en platine, soit en or, en cuivre, en zinc, en fer, etc.; le vase est rempli de la dissolution qui sert à l'expérience. Les deux lames peuvent être mises en relation avec des multiplicateurs de diverses sensibilités (3).

(1) Becquerel, *Traité d'électricité* en 7 volumes, tome II, page 113; *Traité de Physique appliquée*, tome I, page 392.

(2) Becquerel et Ed. Becquerel, *Traité d'électricité et de magnétisme*, t. I, page 190.

(3) On a fait usage de quatre galvanomètres, le premier de vingt-quatre mille tours de fils, le deuxième de trois mille, le troisième de trois cents et

Une des lames *a* est attachée à un bras de levier horizontal *mn* qui reçoit, à l'aide d'un électromoteur, par l'intermédiaire d'une poulie, un mouvement de rotation uniforme plus ou moins rapide, et par ce moyen peut se mouvoir d'une manière régulière dans la masse liquide. Pour que la lame en mouvement *a* communique toujours au multiplicateur, une traverse en cuivre *cd*, faisant ressort, est fixée à un montant en cuivre et frotte sur un anneau métallique porté par l'axe et qui est soudé au bras de levier *mn*.

Lorsqu'on opère ainsi, une portion du mouvement est transmise à la masse liquide elle-même, et cette masse entraînée vient réagir sur la seconde lame *b* qui est tenue près des parois du vase. Pour éviter cet effet, on met dans le vase un tube de verre de même hauteur et l'on y plonge la lame de platine fixe *b*. Ce tube étant ouvert par les deux bouts, le liquide se met dans son intérieur de niveau avec le liquide extérieur, et la communication reste établie entre les deux lames et le liquide, les bords du tube ne touchant pas exactement le fond du vase. Cette disposition empêche le liquide à l'intérieur du tube et en contact avec la lame fixe d'être agité, et quand la lame mobile est en mouvement, il se produit seulement un déplacement relatif entre les particules liquides et celles de la lame en rotation. Sans cette précaution, le liquide qui entoure la lame fixe étant agité pourrait produire un effet inverse qui annulerait celui que l'on doit obtenir.

Il est facile, d'après cette disposition, de soumettre à l'expérience différents métaux et divers liquides, car avec l'eau distillée les effets obtenus sont plus faibles qu'avec des liquides meilleurs conducteurs. Mais en tous cas, il est nécessaire que les électrodes soient semblables afin que l'on n'ait à observer aucun effet résultant de l'action chimique

---

le quatrième est un simple multiplicateur d'une vingtaine de tours dont l'aiguille aimantée est simple.

qui se produit toujours dans un couple formé de deux métaux différents et d'un liquide conducteur. Je vais indiquer quelques-uns des résultats obtenus :

Lames de platine. — Liquide employé, eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{20}$.

On a fait plonger les deux lames dans le liquide pendant vingt-quatre heures, afin que l'aiguille du galvanomètre le plus sensible revînt au zéro. Alors on a mis une des lames *a* en rotation, de façon qu'elle fît quatre révolutions par seconde avec une circonférence de 10 centimètres de diamètre. L'aiguille a été déviée de 10 degrés dans un sens tel, que la lame en mouvement a pris l'électricité négative. On a laissé continuer la rotation pendant deux heures; au bout de ce temps, il y avait encore une légère déviation de 2 à 3 degrés qui était quelquefois portée à 5 ou 6 degrés, mais qui s'anéantissait quand le mouvement cessait.

Le lendemain, l'aiguille étant encore au zéro, on a recommencé à faire tourner la lame; l'aiguille s'est immédiatement déviée; puis en laissant continuer l'action pendant cinq heures, la déviation a toujours été de 3 à 4 degrés, avec des variations analogues à celles que l'on avait eues la veille. Le jour suivant, il en a été de même.

On a sorti du liquide la lame tournante, puis on l'y a replongée immédiatement; on a eu alors une déviation dans le même sens d'après l'effet indiqué au commencement de ce travail; mais l'aiguille étant revenue au zéro, en mettant la lame en mouvement, l'aiguille du galvanomètre s'est déviée fortement, et ce n'est qu'au bout de quelque temps qu'elle s'est fixée de nouveau à 3 ou 4 degrés comme précédemment.

Ces résultats montrent donc bien que le déplacement qui a lieu entre le platine et l'eau acidulée, donne naissance à un courant électrique rendant le platine négatif et le liquide positif, courant électrique qui est faible, mais qui cepen-

dant est constant en direction pendant tout le temps que le mouvement dure; il est peut-être dû au frottement entre le liquide et le platine, car on ne voit aucune autre cause du dégagement de l'électricité en faisant usage de deux lames inoxydables. Mais il est à remarquer que si la lame est retirée du liquide, puis plongée immédiatement après, le courant est plus fort dans les premiers instants; ce qui montre que la lame se polarise dans l'air, et qu'alors, en vertu d'actions secondaires dues à la présence des gaz qui sont à sa surface, elles donnent des effets plus énergiques.

Les deux lames de platine ayant été plongées dans de l'eau légèrement alcalisée ont présenté des effets analogues et dans le même sens.

Lame d'or. Liquide, eau saturée de sulfate de potasse.

La lame qui tourne prend l'électricité négative, effets analogues à ceux que présente le platine.

Barreaux en bismuth. Même liquide.

Le barreau qui tourne prend l'électricité négative quand il est bien décapé. S'il est légèrement oxydé, il y a tendance à la production d'un effet inverse.

Barreaux en charbon de cornue en usage pour les piles. Eau saturée de sulfate de soude.

Le barreau qui tourne est fortement négatif; l'action est appréciable au galvanomètre de trois cents tours. Les effets sont encore les mêmes avec d'autres liquides. Le charbon est le corps qui donne l'excès d'électricité négative le plus grand quand il est en mouvement dans un liquide conducteur.

Lames de cuivre. Dissolution de sulfate de cuivre.

Quand les lames ont séjourné pendant longtemps dans la dissolution avant de faire l'expérience, on trouve que le courant électrique produit par suite du mouvement d'une

des lames est peu énergique, et on peut obtenir des effets tantôt dans un sens, tantôt dans un autre.

Avec d'autres dissolutions, j'ai également observé que ce métal ne donne que des effets assez variables : aussi est-il probablement sur la limite et sert-il de passage des substances qui s'électrisent négativement à celles qui s'électrisent positivement.

Barreaux d'antimoine. Dissolution saturée de sulfate de soude.

Le barreau d'antimoine qui est en mouvement prend l'électricité positive.

Barreaux de fer.

Quand on emploie l'eau distillée, que les deux électrodes sont restées pendant un certain temps dans l'eau avant l'expérience, et que l'aiguille du multiplicateur est au zéro, si l'on fait tourner un des barreaux de fer, on trouve que l'aiguille se dévie dans un sens tel, que le barreau en mouvement est positif. La déviation est de plusieurs degrés.

Avec de l'eau rendue conductrice par un acide ou mieux par un sel, l'effet est beaucoup plus énergique.

Lames de plomb. Eau saturée de sulfate de soude.

La lame qui tourne est positive; l'action est presque aussi énergique qu'avec le fer.

Lames de zinc.

La lame en mouvement est fortement positive; l'action est plus énergique qu'avec toutes les substances indiquées plus haut. Le galvanomètre de trois mille tours indique 12 à 15 degrés de déviation constante pendant le mouvement. L'action du zinc, comparée à celle du fer, a été de plus d'un tiers plus forte.

En prenant pour liquide de l'eau ayant en dissolution une faible quantité de sulfate de potasse ou de soude, le li-

quide devient bon conducteur, et la lame tournante donne un courant tel, que les aiguilles des galvanomètres à fil long sont projetées à 90 degrés, et qu'elles s'y maintiennent. Pour observer les effets, il suffit du multiplicateur le moins sensible.

Un liquide conducteur quelconque, substitué aux dissolutions précédentes, donne des effets analogues, et la lame de zinc est toujours fortement positive. Il faut avoir soin que les surfaces soient bien décapées : car, au bout d'un certain temps, les effets diminuent, et ils peuvent être différents quand les lames sont recouvertes d'oxyde.

On voit que les effets indiqués plus haut s'observent avec tous les métaux, et cela à des degrés différents et dans divers sens. En effet, une électrode en charbon, en platine, en or, en bismuth, prend l'électricité négative quand elle est en mouvement dans un liquide conducteur, l'électrode fixe de même substance prenant l'électricité positive, tandis qu'une électrode mobile, en zinc, en fer, en plomb, en antimoine, prend l'électricité positive, la lame fixe de même métal s'électrisant négativement. Dans ces deux groupes de substances, celles qui précèdent sont plus fortement électriques que celles qui suivent. Quant au cuivre, ainsi qu'on l'a vu plus haut, il semble être placé entre les deux classes de substances.

Si, les lames étant fixes, on agite la dissolution de façon que les molécules liquides soient en mouvement autour de l'une d'elles, l'effet est le même que lorsque le liquide étant fixe la lame est mobile. J'ai obtenu d'après cela un courant électrique en faisant tomber une veine liquide dans un vase et en disposant l'expérience de façon qu'une des lames de zinc seule soit entourée de molécules en mouvement; ainsi les effets sont les mêmes, quel que soit le corps qui soit mobile, le liquide ou l'électrode, pourvu qu'il y ait déplacement relatif entre les molécules en contact.

D'après ces résultats, on peut donc dire que deux lames

de même métal et un liquide conducteur peuvent constituer un couple, pourvu que l'une des lames ou les molécules liquides qui la touchent soient en mouvement. Mais comment le dégagement d'électricité a-t-il lieu? L'effet électrique peut résulter ou de l'action de l'électrode en mouvement, ou de celle de l'électrode qui est fixe, ou bien d'effets qui ont lieu simultanément sur les deux lames.

Si l'effet électrique résultait de l'action exercée par le déplacement des molécules solides et liquides en contact, il serait analogue au frottement ordinaire s'effectuant dans les mêmes conditions que lors du frottement de deux lames métalliques, ou bien de celui des gouttelettes d'eau contre les orifices des chaudières à vapeur; seulement, les corps en présence étant conducteurs, les effets de courant seraient seuls appréciables. Les résultats obtenus dans le déplacement des électrodes de platine, d'or, de charbon, sembleraient pouvoir être expliquées de cette manière; car on ne voit aucune action chimique capable de s'opérer sur les substances, et l'air qui existe dans le liquide ne peut constituer un couple à gaz se trouvant en égale proportion autour des lames. Mais les effets que l'on observe avec les autres métaux viennent montrer que si cette action a lieu, elle est dominée par une autre dont il est facile de montrer l'influence :

On a opéré avec deux électrodes en zinc, mais on a substitué à la lame mobile *a* dans l'appareil représenté *fig.* 1 un fil de zinc de $1^{mm},5$ de diamètre, la lame fixe *b* restant la même. Le liquide employé a été de l'eau distillée. En plongeant le fil dans l'eau, sur une étendue qui a été successivement de 1 ou de 3 centimètres, comme en faisant usage de la lame mobile, la déviation de l'aiguille du galvanomètre, pour la même vitesse de rotation, a varié dans des limites beaucoup moindres que celle des surfaces.

En faisant usage d'eau salée saturée, la lame fixe étant une lame de 4 centimètres carrés, on a eu :

Électrode mobile en zinc.	Déviation de l'aiguille du galvanomètre.
Lame de 4 cent. carrés	69°
Fil de 1^{mm},5 de diamètre... Surface plongée, 0^{cc},90	61
Fil de 0^{mm},25 de diamètre... Surface plongée, 0^{cc},15	50

Ainsi la surface mobile ayant varié de 1 à 30, la déviation a diminué de $\frac{1}{6}$ seulement.

Je citerai encore le résultat suivant :

Les électrodes en zinc ayant été plongées pendant plusieurs heures dans la dissolution, ont été recouvertes d'oxyde, et la lame mobile ayant été mise en mouvement, les effets électriques ont été moins énergiques, et même il s'est produit successivement des déviations dans les deux sens. On a alors retiré la lame fixe, on l'a décapée avec soin, puis on l'a plongée dans le liquide; la lame métallique qui n'avait pas subi de modification ni de déplacement a été de nouveau mise en mouvement, et le galvanomètre, par sa déviation, a indiqué un dégagement d'électricité dans le même sens que la veille et aussi énergique.

Cette dernière expérience, répétée à plusieurs reprises, n'a pas toujours donné des résultats aussi nets que la première fois; mais en la rapprochant des faits qui seront indiqués plus loin et jointe à ce résultat que la largeur de la lame en mouvement a peu d'influence sur les phénomènes, elle montre que l'effet électrique que l'on étudie n'a pas pour seule cause le frottement du liquide contre la lame mobile : le courant électrique provient des effets qui ont lieu simultanément sur les deux lames, mais qui sont rendus sensibles par le déplacement de l'une d'elles.

Il faut examiner maintenant si l'on peut aller plus loin dans cette analyse et reconnaître les différents effets qui se manifestent. Sur la lame fixe, il ne peut se produire qu'une seule action, une action chimique provenant de ce que le

métal se trouve en présence du liquide. Sur la lame mobile, mais quand elle est en repos, l'action chimique est la même. Pour rendre compte des effets observés, quand elle est mise en mouvement, il faut donc admettre qu'elle se comporte comme moins attaquée, et qu'elle permette au courant produit par l'action chimique exercée sur l'autre lame de se manifester.

Pour quel motif en est-il ainsi? C'est ce que les expériences n'ont pas décidé jusqu'à présent; car l'élévation de température, qui n'est pas appréciable, ne saurait rendre compte des effets observés. Pour quel motif également, en faisant usage de platine et de charbon, trouve-t-on un résultat inverse, quoique plus faible, qu'en opérant avec le zinc, le fer, etc.? On ne peut plus invoquer, dans ce cas, l'action chimique; mais on doit faire observer cependant que l'air extérieur peut intervenir, car la polarisation des lames augmente les effets obtenus comme dans le fait observé avec mon père, et dont il a été question au commencement du Mémoire. Cependant, comme la présence du gaz ne semble pas rendre compte de tout le dégagement d'électricité, on serait conduit à supposer qu'il se produit également une action électrique de frottement.

Il résulte de ce qui précède que l'on peut exprimer le fait d'un couple constitué par deux lames métalliques semblables plongées dans un liquide placé dans l'air, l'une étant en repos, l'autre en mouvement, de la manière suivante :

Lorsqu'il s'agit d'un métal oxydable, celle qui est en mouvement se comporte comme si elle était moins attaquée par le liquide que la lame fixe; quand on opère avec le platine, le charbon, ou un métal peu oxydable, la lame en mouvement se comporte comme si elle était plus attaquée par le liquide que l'autre. Ces effets inverses montrent que le phénomène est complexe, et que l'on observe peut-être, surtout quand on opère avec les métaux oxydables, un courant électrique résultant de plusieurs causes.

Action des corps en poudre mélangés à la masse liquide dans laquelle les lames métalliques sont en mouvement.

J'ai voulu chercher quelle était l'action exercée par des substances en poudre mélangées aux liquides de façon à constituer une bouillie épaisse offrant une certaine résistance au mouvement des tiges ou des lames métalliques. J'ai pris deux électrodes en zinc, ce métal donnant des effets plus énergiques que les autres corps; l'une pouvait se mouvoir, l'autre était dans un tube ou dans un diaphragme poreux A, *fig.* 1, et comme on l'a vu plus haut. Le liquide était de l'eau rendue conductrice par l'addition d'un peu de sulfate de soude.

On a d'abord mis la tige mobile en mouvement dans le liquide seul, puis, quand la déviation de l'aiguille du multiplicateur a été constante, on ajouté, peu à peu, du sable fin dans l'eau; le frottement a augmenté tellement, que la surface du zinc présentait des traces d'usure, mais la déviation n'a présenté qu'une augmentation si faible, que l'on peut dire quelle a été à peu près la même qu'avant l'introduction du sable. Ainsi, dans ce cas, l'addition dans le liquide d'un corps non conducteur exerçant un frottement énergique a produit peu d'effets.

En y ajoutant du soufre, il en a été de même.

J'ai pensé alors à employer comme substance en poudre du charbon ou du peroxyde de manganèse, qui sont des substances conductrices, afin d'examiner si leur frottement contre le zinc, au milieu du liquide conducteur, ne donnerait pas lieu à une augmentation dans les effets électriques : la plombagine n'a donné que des résultats assez douteux; mais le peroxyde de manganèse et surtout le noir de fumée ont donné à l'aiguille du multiplicateur une déviation plus grande que lorsque la tige en zinc se mouvait dans le liquide seul.

Pour éviter d'employer une substance comme le noir de

fumée, qui renferme des matières étrangères solubles, j'ai fait pulvériser du charbon de coke ou de cornue provenant de conducteurs de piles, et la poudre fine préalablement lavée a été élevée à la température rouge pendant une heure. On a eu alors une poussière de charbon très-dure et conduisant bien l'électricité. Cette poussière placée dans le bassin de l'appareil, *fig.* 1, et humectée de la dissolution de sulfate de soude de façon à être de la consistance d'une bouillie épaisse, a donné lieu à un courant électrique énergique au moment où la tige en zinc a été mise en mouvement au milieu de la masse. L'aiguille du galvanomètre de 300 tours s'est maintenue à 90 degrés, et il a fallu, pour les observations, employer le multiplicateur le moins sensible qui cependant a manifesté encore une déviation de 60 degrés dans cette expérience. Le zinc a pris l'électricité positive, et la pâte de charbon l'électricité négative.

Le charbon de bois pulvérisé, recuit et lavé, et même le charbon de sucre, ont donné des résultats analogues à ceux qu'a présentés le charbon de coke ou de cornue.

On voit que dans cette circonstance les propriétés opposées du charbon et du zinc sont nettement mises en évidence et manifestent une action plus énergique que d'après tout autre mode d'action. La poussière de charbon de cornue use assez rapidement les tiges en zinc ; cependant l'usure du zinc n'est pas la cause du développement de l'électricité, puisque le sable, qui produit la même action mécanique, ne donne lieu qu'à un effet peu énergique. Ainsi le déplacement doit s'exercer entre le charbon et le zinc, et l'effet dépend de la nature des substances employées ; du reste, nous donnerons plus loin la mesure des actions produites par différents corps en poudre.

Quand on opère comme on vient de le voir, on peut constater les mêmes phénomènes que ceux qui se manifestent par le mouvement des tiges et des lames de zinc dans les dissolutions conductrices. Au moment où le déplacement de la tige de zinc commence dans la pâte de charbon, le courant

électrique est assez énergique, puis il diminue; mais il conserve une certaine intensité pendant tout le temps que dure le mouvement. Si l'on fait tourner plus ou moins vite la tige, l'effet augmente bien avec la vitesse de rotation, mais jusqu'à une certaine limite qui est assez promptement atteinte et au delà de laquelle l'intensité électrique croît à peine. En outre, si l'on emploie une lame de zinc au lieu d'une tige ou d'un fil assez résistant pour se maintenir droit, les effets sont à peu près les mêmes. Ces observations conduisent à la même conclusion que celle que l'on avait déduite des recherches précédentes, savoir : que l'étendue de la tige mobile a peu d'influence, et que l'action qui est plus énergique dans les premiers moments semble montrer que les effets produits sur la lame fixe doivent intervenir dans la manifestation du phénomène.

Quand on veut opérer avec le charbon recuit et humecté par l'eau acidulée, il faut avoir soin de le laver préalablement à l'eau acidulée afin d'enlever les sulfures formés lors de la calcination de la matière; alors on peut agir en toute sécurité.

Cette propriété de la poudre de charbon d'augmenter les effets produits par le déplacement des métaux au milieu des liquides permet de manifester l'effet dû au frottement de la masse pâteuse contre le platine et dans des conditions où il n'y a aucune action chimique : il suffit de substituer aux tiges de zinc des tiges de platine, et d'attendre que l'aiguille du galvanomètre soit au zéro. Quand on est certain que le platine est dépolarisé, en mettant la tige mobile en mouvement, on voit l'aiguille du galvanomètre de trois mille tours se dévier de 20 à 25 degrés et indiquer que la lame qui tourne prend l'électricité positive, le charbon s'électrisant négativement; quand le mouvement cesse, l'aiguille revient au zéro.

Le courant obtenu lors du mouvement d'une lame ou d'une tige en zinc dans la pâte de charbon peut produire

des actions chimiques. Ainsi, en terminant les deux conducteurs en relation avec les deux tiges en zinc, l'une fixe, l'autre mobile, par deux fils de platine plongeant dans une dissolution d'iodure de potassium contenant un peu d'amidon, on voit aussitôt le fil de platine touchant à la tige mobile, et qui est le pôle positif, indiquer une coloration bleue accusant la présence de l'iode transporté électrochimiquement.

On peut du reste faire cette expérience d'une manière très-simple, et mettre ainsi en évidence, par la décomposition de l'iodure de potassium, la production d'un courant électrique lors du mouvement d'une lame ou d'une tige de zinc au milieu du charbon en poudre humecté. On place dans un vase de la poussière de charbon de coke (ou de charbon de bois, mais le charbon de coke ou de cornue est préféré en raison de sa conductibilité) préalablement chauffée et humectée d'une dissolution de sulfate de soude, mais de façon qu'il n'y ait aucun excès de liquide et que la masse soit à l'état de pâte; on plonge dans cette masse par une de leurs extrémités deux tiges en zinc tenues à la main et en relation chacune avec un fil de platine plongeant dans une dissolution d'iodure de potassium et d'amidon. Tant que les deux tiges restent fixes, il ne se produit aucune action; mais si l'on agite l'une d'elles dans la masse pâteuse, aussitôt le fil de platine qui y touche s'entoure, dans la dissolution d'iodure, d'une auréole bleue indiquant la présence de l'iode, et, par conséquent, la production d'un courant électrique accusé par la décomposition électrochimique. Si l'on agite l'autre tige, un effet semblable a lieu de l'autre côté. L'expérience réussit mieux si l'on place la dissolution d'iodure dans une capsule en platine en relation avec le fil de platine touchant à la tige en zinc qui doit rester fixe; le fil positif présente alors plus rapidement la réaction de l'iode au moment de l'agitation du zinc.

J'ai cherché alors à disposer plusieurs appareils bout à

bout pour en former une pile et pour pouvoir agir avec de l'électricité à plus forte tension et opérer des décompositions chimiques. On peut y parvenir en employant la disposition suivante : Chaque couple est formé comme le représente la *fig.* 2. L'électrode mobile est un disque en zinc M de 10 centimètres de diamètre pouvant être mis en mouvement à l'aide d'un axe *mn* ; sa partie inférieure plonge dans une auge AB dans laquelle on met la pâte de charbon et de la dissolution aqueuse de sulfate de soude, et l'on s'arrange pour que ce disque ne pénètre pas à plus de 1 centimètre de profondeur dans la masse pâteuse ; ce disque, du reste, communique à un conducteur métallique fixe CN qui s'appuie sur une bague en cuivre N soudée au zinc.

L'électrode fixe du couple est une lame en zinc P plongeant dans une dissolution de sulfate de soude contenue dans un vase poreux en porcelaine dégourdie, lequel a sa partie inférieure engagée dans la masse pâteuse du charbon. On voit alors que des fils de cuivre attachés aux boutons C et D communiquent aux deux électrodes en zinc dont est formé le couple.

Si l'on dispose plusieurs couples semblables placés à côté les uns des autres, on pourra former une pile dont toutes les électrodes mobiles pourront être mises en mouvement avec le même axe.

En employant une pile de 10 éléments, lorsqu'elle est chargée depuis quelque temps, on trouve qu'avec un multiplicateur la déviation primitive est nulle quand les électrodes sont toutes au repos. Si l'on met alors les disques en mouvement, il se produit un courant électrique dans le sens indiqué précédemment, c'est-à-dire que les électrodes fixes prennent l'électricité négative. Le courant électrique décompose l'iodure de potassium, le sulfate de cuivre, mais je n'ai pu obtenir la décomposition de l'eau. Du reste, les effets diminuent lorsque la pile a fonctionné pendant quelque temps ; il faut alors nettoyer de nouveau les surfaces

pour obtenir la même intensité électrique que précédemment.

Effets produits pendant le mouvement au milieu de liquides ou de masses pâteuses, de deux électrodes formées de substances différentes.

Jusqu'ici il n'a été question que des effets produits quand les électrodes formant un couple sont de même nature et que, l'une étant fixe, l'autre est en mouvement au milieu du liquide conducteur; examinons les phénomènes qui se manifestent quand on opère avec des métaux différents.

Il est nécessaire de reprendre l'appareil représenté, *fig.* 1, et disposé de façon que l'une des lames ou même toutes deux puissent être mises en mouvement au milieu du liquide. Je commencerai par indiquer les effets observés quand on place dans le vase de la poudre de charbon de cornue humectée d'une dissolution saturée de sulfate de soude et deux lames différentes, l'une mobile *a* en cuivre ou en platine, l'autre fixe *b* en zinc. Cette dernière est plongée dans le tube latéral ou dans un vase poreux placé au milieu du charbon, de manière à ce que, dans le mouvement de la lame de cuivre, les parcelles de charbon en contact avec le zinc ne reçoivent aucun déplacement.

Il se produit d'abord, quand la lame de cuivre est en repos, un courant électrique dû à l'action électrochimique du couple zinc et cuivre en présence du sulfate de soude; aussitôt que cette lame est mise en mouvement, le courant électrique augmente; quand la lame s'arrête, la déviation de l'aiguille du multiplicateur diminue. Dans ce cas le cuivre se comporte comme s'il prenait au liquide l'électricité positive lors du mouvement. Mais si l'on enlève la lame de zinc fixe, qu'on lui substitue une lame de cuivre, l'aiguille du multiplicateur vient se fixer à zéro; en faisant alors tourner comme auparavant la lame de cuivre, on n'observe qu'un effet très-faible, surtout eu égard au

galvanomètre peu sensible dont on doit faire usage dans cette expérience. En prenant de nouveau pour lame fixe une lame de zinc, on retrouve les mêmes effets que précédemment, et lors du mouvement de la lame de cuivre, le courant fourni par le couple augmente d'intensité.

Comme la lame de cuivre seule ne donne qu'un effet peu énergique en se mouvant au milieu de la masse pâteuse de charbon, alors que l'action mécanique est la même que lorsque le courant augmente d'intensité dans le cas d'une lame fixe en zinc, il faut donc que l'augmentation d'intensité du courant soit due à une autre cause qu'au frottement; elle provient sans doute de ce que la lame de cuivre faisant partie du couple zinc-cuivre est le pôle négatif de ce couple et se dépolarise continuellement par son mouvement au milieu de la masse pâteuse de charbon. Dans cette circonstance il se manifesterait ici par une action mécanique un effet semblable à celui que l'on observe dans les couples à courant constant et qui provient de l'action chimique de l'acide azotique, du sulfate de cuivre et des substances oxydantes. Or, comme en se servant de deux électrodes en cuivre il n'y a pas de courant initial, il n'y a pas de polarisation, et dès lors on ne doit pas avoir d'effet électrique appréciable, si ce n'est à un galvanomètre très-sensible; mais alors on retombe dans les effets étudiés plus haut.

Cette expérience est très-remarquable, et elle peut être variée de différentes manières. Elle montre bien nettement que le mouvement dépolarise la lame négative, et par cette action secondaire augmente de beaucoup l'intensité du couple. On obtient un résultat analogue en opérant simplement dans la dissolution de sulfate de soude, au lieu d'employer la poudre de charbon. On observe également les mêmes effets avec des dissolutions de sulfate de potasse, de chlorure de sodium, etc., c'est-à-dire avec des liquides conducteurs; mais si l'on fait usage d'eau acidulée par l'a-

cide sulfurique sans mélange de charbon ou de peroxyde de manganèse, on n'obtient qu'une faible augmentation d'effet. Ce dernier résultat provient de ce qu'il se dégage du gaz hydrogène sur la lame négative quand elle est en repos et qu'alors la dépolarisation s'effectue en partie d'elle-même par le dégagement gazeux; en outre, le mouvement ascensionnel des bulles de gaz produit un déplacement analogue à celui que la rotation pourrait donner.

Ces effets étant bien constatés et l'augmentation d'intensité du courant étant due à la dépolarisation de la lame négative, on peut se demander si un fait analogue n'aurait pas lieu quand on emploie deux électrodes en zinc ou en fer dans les expériences décrites précédemment. Mais d'abord il n'y a pas de courant initial et on ne voit pas comment les lames peuvent se polariser; s'il n'y a pas de polarisation, pourquoi, lorsque l'une d'elles est mise en mouvement, se produit-il un courant électrique?

Si l'on peut donner une explication parfaitement satisfaisante de ce résultat, qui se complique de divers effets ainsi que je l'ai prouvé, on doit cependant dire qu'une fois le courant établi il doit se transporter sur les lames des substances provenant de la décomposition du liquide : sur la lame qui tourne, il se transporte de l'hydrogène et de la soude; sur celle qui est fixe, de l'oxygène et de l'acide sulfurique donnant lieu à du sulfate de zinc. En effet, si l'on arrête le mouvement de la lame, l'aiguille du multiplicateur ne revient jamais au zéro, mais se dévie en sens inverse pendant quelque temps, preuve de l'existence d'un courant secondaire. Or, comme c'est le mouvement lui-même qui fait naître le courant initial, et que c'est la lame qui tourne qui se dépolarise, la rotation augmente en outre le premier effet, en dépolarisant sans cesse une des deux électrodes.

On devrait trouver, d'après cette explication, que le courant produit dans le couple formé de deux lames de zinc,

par le mouvement régulier de l'une d'elles, s'accélère à partir du commencement de l'action; or c'est précisément l'inverse qui se produit, et l'on a vu que dans les premiers moments l'effet était toujours plus énergique qu'au bout d'un certain temps. On ne peut attribuer ce résultat qu'à ce que le liquide ne se renouvelle pas autour de la lame fixe, à moins qu'il ne soit nécessaire que dans le mouvement de la lame de zinc les molécules métalliques fussent un certain temps sans repasser devant les molécules en charbon qui ont été en contact avec elles. Nous citerons plus loin des expériences qui prouvent que cette seconde condition est nécessaire.

Les résultats précédents nous conduisent à cette conclusion, que si l'on met en mouvement dans la masse liquide simultanément les deux électrodes du couple, la dépolarisation s'effectuant sur les lames, le courant électrique dû à l'action du couple doit augmenter d'intensité. Il n'est pas besoin d'agir au milieu de la masse pâteuse en charbon, un liquide conducteur produisant le même phénomène, quoique à un degré moins marqué.

Pour vérifier s'il en était ainsi, on a enlevé la lame fixe *b*, *fig.* 1, *Pl. I*, et on l'a placée à l'extrémité du bras de levier $m' n'$ dans une position analogue à celle de *a*; alors les deux leviers mobiles *mn*, $m' n'$ qui entraînent les électrodes communiquant avec les deux tiges *cd*, $c' d'$, faisant ressort sur les deux anneaux, permettent aux lames d'être en relation avec les deux extrémités du fil du galvanomètre.

On a opéré d'abord avec une dissolution de sel marin et avec deux lames, l'une en zinc, l'autre en platine; le multiplicateur était formé par un petit nombre de tours de fils. Les deux lames étant en repos, la déviation initiale a été de 14 degrés après quelque temps, par suite de la polarisation qui s'est produite sur les lames. On les a mises en mouvement, et aussitôt la déviation a été portée à 30 degrés, puis s'y est maintenue tant que la rotation des lames a

duré. En cessant le mouvement, l'aiguille est revenue sur ses pas. Des couples charbon et zinc, cuivre et zinc ont donné les mêmes effets. Ainsi, non-seulement la dépolarisation de l'électrode négative augmente l'intensité du couple, mais encore le mouvement de la lame de zinc change les couches liquides qui baignent sa surface et augmentent encore l'intensité du courant.

Avec des lames de zinc amalgamé et de platine, et une dissolution de sulfate de soude à moitié saturée, on a eu :

	Déviat. de l'aiguille.
Couple en repos	8°
Couple en mouvement	20°

On a alors ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique à la dissolution et on a eu :

	Déviat. de l'aiguille.
Couple en repos	24°
Couple en mouvement	25°

Ainsi on retrouve encore le même résultat que précédemment; quand le gaz hydrogène se dégage sur l'électrode négative du couple avec l'eau acidulée, il y a à peine augmentation dans l'intensité du courant. Nous verrons plus loin que dans la pâte de charbon on trouve que cette augmentation peut être très-grande.

J'ai voulu savoir si en faisant usage d'un couple charbon et platine, formé par conséquent de substances inoxydables, et qui à l'état de repos, après dépolarisation, maintient au zéro l'aiguille du galvanomètre très-sensible, il se produisait lors du mouvement un courant électrique. Pour cela on a plongé deux tiges de ces substances dans de l'eau légèrement acidulée par l'acide sulfurique et placée dans le vase de l'appareil, *fig.* 1, modifié comme on vient de le dire. Au bout de vingt-quatre heures l'aiguille du galvanomètre de trois mille tours était sensiblement à zéro. En mettant alors les électrodes en mouvement, l'aiguille s'est

déviée de 25 degrés, puis est venue se fixer vers 10 degrés; pendant que le mouvement a duré, le charbon a pris l'électricité négative, et le platine l'électricité positive. En cessant le mouvement, l'aiguille est revenue au zéro. Le lendemain et les jours suivants, les mêmes effets ont été observés sans que l'on sortît les lames du liquide.

Il y a là évidemment production d'électricité lors du mouvement et sans action chimique appréciable, et on ne peut plus, dans cette circonstance, de même qu'en opérant avec deux lames de platine, invoquer les effets de polarisation pour en rendre compte. Ce dégagement est faible, il est vrai, mais, comme on l'observe toujours, on ne peut l'expliquer qu'en admettant qu'il provient du frottement de l'eau contre le charbon.

On vient de voir précédemment que dans un couple dont l'électrode positive est oxydée, et par conséquent dépolarisée, l'électrode négative qui est en mouvement par rapport au liquide donne lieu à une dépolarisation d'où provient une augmentation dans l'intensité du courant. Il était important de mesurer cette augmentation et de la comparer à celle qui s'obtient en faisant usage de sulfate de cuivre ou d'acide azotique dans les couples à courants constants.

J'ai employé pour cette comparaison l'appareil représenté *fig.* 3. Il se compose d'un couple AB que l'on place sur un support CD au milieu d'un bâtis en bois solidement construit. Le vase AB a 12 centimètres de hauteur et 10 centimètres de diamètre; il renferme un vase poreux PP en porcelaine dégourdie, haut de 12 centimètres et ayant 5 centimètres de diamètre. L'électrode qui enveloppe le vase poreux est un cylindre en zinc amalgamé ZZ. L'électrode intérieure *ab* est un cylindre métallique en cuivre, en zinc, en fer, en charbon, etc., ou en une substance quelconque, et que l'on peut mettre en rotation autour de son axe à l'aide d'une poulie en cuivre *cd* attachée à la partie supérieure du bâtis et qui soutient le cylindre; sur la

poulie *cd* passe une corde enroulée sur la roue en bois M, de sorte qu'à l'aide de la manivelle N on peut donner à la roue, et par suite à la poulie et au cylindre *ab*, un mouvement de rotation assez rapide. Les rapports des diamètres sont tels, que la poulie tourne vingt fois pendant que la roue M fait un tour. On a pu, à l'aide d'un moteur électro-magnétique, maintenir régulier le mouvement de rotation de la poulie pendant plusieurs heures.

On place dans le vase AB du couple et dans le diaphragme les liquides ou les masses pâteuses que l'on veut étudier, et le courant électrique développé est transmis à une boussole des sinus à l'aide des deux conducteurs G et H, dont l'un est soudé au cylindre en zinc et l'autre à une plaque en communication avec la poulie. On a évalué avant l'expérience la longueur du circuit métallique formé par les conducteurs G et H et par le fil qui entoure de deux circonférences le cercle de la boussole des sinus; en outre, un rhéostat formé de plusieurs bobines de fils de cuivre de différentes longueurs a été disposé de façon à pouvoir être introduit à volonté dans le circuit pour faire varier sa longueur et en déduire la résistance et la force électromotrice du couple.

La longueur du circuit métallique était représentée par $8^{m},50$ de fil de cuivre semblable à celui du rhéostat et qui avait environ 1 millimètre de diamètre ($0^{mm},972$). En général on s'est borné à trois observations faites avec le même couple dans chaque circonstance, la première avec le circuit augmenté de 5 mètres de fil, la seconde avec le circuit augmenté de 40 mètres, et la troisième avec le circuit augmenté de 100 mètres.

Dans chaque série d'expériences on a comparé les résultats obtenus avec le couple AB quand l'électrode *ab* était successivement en repos et en mouvement, avec ceux qu'a donnés un couple à courant constant formé avec le même liquide extérieur, le même cylindre en zinc Z, mais en

remplaçant le liquide contenu dans le vase poreux P par une dissolution saturée de sulfate de cuivre et *ab* par un cylindre en cuivre. Ainsi on a pu avoir la comparaison des effets produits par les couples dans lesquels l'électrode négative est en rotation, avec ceux que donnent les couples à sulfate de cuivre, en ayant soin de plonger le couple AB dans un vase contenant de l'eau et servant de refrigérant; on a pu ainsi le maintenir à peu près à la même température, et opérer, autant que possible, dans les mêmes conditions.

Quand l'électrode *ab* tourne dans un liquide et que le courant augmente d'intensité, l'effet augmente avec la vitesse de rotation, mais jusqu'à une certaine limite, qui, ainsi que je l'ai déjà dit, est rapidement atteinte. Aussi on s'est borné dans l'appareil à faire faire à la roue M un tour par seconde, vitesse qui fait tourner *ab* sur son axe vingt fois par seconde et qui donne sensiblement le maximum d'action dû au déplacement relatif des molécules solides et liquides; dans certains cas on a reconnu qu'un mouvement de rotation de *ab* de quatre à cinq tours par secondes était suffisant.

On a calculé les forces électromotrices et les résistances moyennes par la formule connue

$$i = \frac{E}{R + A},$$

dans laquelle i représente l'intensité du courant mesuré par le sinus de la déviation, E la force électromotrice du couple, R sa résistance et A la longueur du circuit métallique adjoint au couple.

Cette formule n'est pas rigoureusement exacte, car R n'est pas une quantité constante puisque la résistance au passage varie suivant l'intensité du courant; mais en en prenant une autre dans laquelle R est de la forme

$$R + \frac{B}{i} + \frac{C}{i^2},$$

les différences que l'on obtient dans la comparaison des résultats ne m'ont pas semblé assez grandes pour que j'indique les conclusions déduites de ce second calcul, surtout n'ayant en vue que de démontrer l'influence exercée par le mouvement de l'électrode négative.

On a commencé par placer dans le vase AB de l'eau acidulée au $\frac{1}{50}$, dans laquelle plongeait le zinc amalgamé, et dans le diaphragme PP du charbon de coke mélangé du même liquide et à l'état de masse pâteuse demi-fluide. Le cylindre en cuivre *ab* plongeait presque jusqu'au fond du vase PP, et on a noté les déviations de la boussole des sinus quand le cylindre a été fixe ou en mouvement, mais en ne produisant le mouvement que pendant le temps nécessaire pour observer la déviation de l'aiguille aimantée ; ce n'est qu'à la fin de l'expérience que l'on a fait tourner le cylindre en cuivre d'une manière continue pendant un quart d'heure. Ensuite on a substitué à la masse pâteuse de charbon une dissolution concentrée de sulfate de cuivre pour transformer le couple en un couple constant à courant et pour comparer les résultats obtenus dans ces différentes circonstances ; on a eu :

COUPLE.	HEURE de l'observation.	ÉTAT DE L'ÉLECTRODE négative en cuivre.	LONGUEUR du circuit métallique ajouté au couple.	DÉVIATION de l'aiguille de la boussole des sinus.
Zinc amalgamé ; eau acidulée au 1/20. ... Cuivre, pâte de charbon et eau acidulée.	h m 11.30	En repos (commencem. de l'expér.).	m 13,50	° ' 15.24
		En mouv. (20 tours par seconde),... .	13,50	39.10
			48,50	18. 2
			108,50	9.55
	12.30	En repos..........	13,50	11.24
		En mouvement....	13,50	37.27
			48,50	17.21
			108,50	9.34
	1.30	En repos..........	13,50	11.20
		En mouvement....	13,50	34.19
			48,50	17. 5
			108,50	9.23
	2.30	En repos.....	13,50	8.50
		En mouvement....	13,50	28.23
			48,50	14.54
			108,50	8.25
	2.45	Le cylindre de cuivre étant maintenu en rotation d'une manière continue pend. min.	13,50	24.30
	2.50		13,50	23.34
	2.55		13,50	22.35
Zinc amalgamé, eau acidulée au 1/30. Cuivre, sulfate de cuivre saturé.	3.15	Le cylind. en cuivre étant en repos ou en mouvement, les effets sont les mêmes.	13,50	31.25
			48,50	16.36
			108,50	9.18
	4.15	Idem..........	13,50	37.66
			48,50	17.55
			108,50	10. 0

En calculant les résistances et les forces électromotrices comme on l'a dit plus haut, on a :

COUPLES.	HEURE de l'observation.	ÉTAT DE L'ÉLECTRODE négative en cuivre.	RÉSISTANCE du couple R.	FORCE électromotrice E.
Zinc amalgamé, eau acidulée au $^1/_{10}$. Cuivre, pâte de charbon et d'eau acidulée.	h m 11.30	En mouvement..	21,12	21,87
	11.30	En mouvement..	21,12	21,10
	1.30	En mouvement..	24,86	21,64
	2.30	En mouvement..	28,25	19,85
Zinc amalgamé, Eau acidulée au $^1/_{10}$. Cuivre, dissolution de sulfate de cuivre.	3.15	En repos ou en mouv. les effets sont les mêmes.	29,17	22,24
	4.15		23,86	22,53

On voit d'après cela que la dépolarisation qui a eu lieu pendant le mouvement du cuivre contre le charbon est cause de l'augmentation d'intensité du courant électrique, puisque la force électromotrice avec le cuivre seul s'approche du nombre 22, qui représente celle du couple à sulfate de cuivre; en outre, dans le couple à courant constant, quand on fait mouvoir l'électrode négative en cuivre, l'intensité électrique ne change pas, car alors la dépolarisation a lieu par la réduction du cuivre.

Mais un résultat qui frappe immédiatement en examinant ces tableaux d'expériences, c'est que la puissance du couple dont l'électrode est en mouvement dans le charbon a diminué depuis le commencement de l'expérience; cette diminution se traduit par une augmentation de résistance et par une diminution dans la force électromotrice. Cet

effet est surtout sensible quand on a tourné d'une manière continue le cylindre pendant quinze minutes, car la déviation, pour une même longueur de circuit, a diminué de 28°,23 à 22°,35.

Or, comme le mouvement est régulier, si la dépolarisation était simplement due au frottement, l'intensité du couple devrait être constante comme lorsqu'il s'agit du couple à sulfate de cuivre : on voit en effet que la force électromotrice est restée constante pour le dernier couple, et que le changement de résistance provient sans doute des variations de température dues au passage de l'électricité. On doit donc rechercher la cause de cette différence ailleurs que dans un simple frottement.

Il est facile de reconnaître d'abord que l'augmentation de force électromotrice est plus grande quand le liquide dans lequel se meut l'électrode renferme un corps solide. Pour le prouver, on a opéré comme précédemment, mais en plaçant seulement dans le vase poreux une dissolution de sulfate de soude ou d'eau acidulée, et l'on a eu :

COUPLE.	ÉTAT DE L'ÉLECTRODE NÉGATIVE EN CUIVRE.	LONGUEUR du circuit métallique ajouté au couple.	DÉVIATION de l'aiguille de la boussole des sinus.	RÉSISTANCE du couple R.	FORCE électromotrice E.
Zinc amalgamé. Eau acidulée au $^1/_{30}$. Diaphragme....................	En repos..........................	13,5 m	Près de 0°	"	"
Cuivre. Dissolut. de sulfate de soude.	En mouvement (20 tours par seconde)	13,5	1° 6′	530,81	10,34
		48,5	0.57		
		108,5	0.47		
Zinc amalgamé. Eau acidulée au $^1/_{30}$. Diaphragme....................	En repos..........................	13,5	7.29	38,42	6,75
		48,5	4.24		
		108,5	2.42		
Cuivre. Dissolut. de sulfate de soude avec $^1/_{100}$ d'acide sulfurique.......	En mouvement....................	13,5	7.42	40,51	7,24
		48,5	4.33		
		108,5	2.52		

Ainsi la force électromotrice du couple et sa puissance augmentent même lorsque l'électrode négative se meut dans l'eau acidulée, mais elles n'augmentent pas autant que dans les couples où le cylindre en cuivre tourne au milieu du charbon, puisque dans ce cas elle est plus que doublée et même triplée en passant de l'état de repos à l'état en mouvement.

J'ai fait alors varier le frottement en opérant avec un couple sans diaphragme dont le zinc et le cuivre plongeaient dans le même liquide, mais dans lequel un morceau de bois était en contact avec le cylindre négatif en cuivre sur une arête longitudinale de façon à frotter contre sa surface extérieure quand on mettait ce cylindre en rotation; on a eu :

LIQUIDE DU COUPLE.	ÉTAT DE L'ÉLECTRODE EN CUIVRE.	DÉVIATION de l'aiguille de la boussole des sinus.
Eau acidulée au $^1/_{10}$.	En repos	19°.37
	En mouvement sans frotter contre le bois	20.10
	En mouvement avec frottement	22.26
Eau saturée de sulfate de soude	En repos	1.0
	En mouvement sans frottement	1.36
	En mouvement avec frottement contre le bois	2.41

Cette expérience montre encore que le frottement augmente l'intensité du courant électrique; en employant le sulfate de soude alors qu'il n'y a pas de dégagement de gaz, l'augmentation est même assez considérable, puisque la déviation de l'aiguille du multiplicateur est plus que doublée, mais le couple est peu énergique.

On s'est alors servi d'un couple formé avec un vase poreux,

mais en mettant successivement dans ce diaphragme des substances en poudre, telles que du sable, du kaolin, d
peroxyde de manganèse et du charbon de bois ou de cok
Le kaolin n'a présenté qu'une très-faible action ; le sable donné une augmentation d'effet, comme on peut le voi dans le tableau n° IV annexé à ce travail ; mais les grain de quartz n'étant pas conducteurs, la résistance de la masse est telle, que l'intensité du couple est peu énergique, surtout eu égard à celle que l'on obtient avec les masses pâteuses en charbon. Le peroxyde de manganèse, comme le charbon de bois ou de coke, a donné de bons effets (voir le tableau n° IV), quoique à un moindre degré que le charbon ; la force électromotrice déduite des déviations est la même que celle du couple à sulfate de cuivre, mais la résistance du couple est double.

Afin d'étudier plus attentivement cette action remarquable des substances conductrices en poudre, et en particulier du charbon et du peroxyde de manganèse, et pour essayer de connaître la cause de la diminution d'effet que l'on observe quand l'action dure pendant un certain temps, on a opéré avec le même couple, mais en faisant subir différentes réactions au charbon de coke contenu dans le diaphragme poreux ; on a eu :

…STANCES.	ÉTAT DE L'ÉLECTRODE négative en cuivre.		LONGUEUR du circuit métallique ajouté au couple.	DÉVIATION de l'aiguille de la boussole des sinus.	RÉSISTANCE du couple R.	FORCE électromotrice E.
…charbon de coke …éjà servi à plu… …xpériences.	En repos		13,5	9°. 8′		
	En mouvement		13,5	29.35	26,00	19,50
			48,5	14.58		
			108,0	8.32		
…ir desséché et cal… …nouveau le char… …is l'avoir réduit en …ec l'eau acidulée …on l'a vu plus haut.	En repos		13,5	12.36		
	En mouvement		13,5	40.18	19,20	21,15
			48,5	18. 6		
			108,5	9.35		
…ir ajouté du sul… …zinc à la pâte de …	En repos		13,5	10. 0		
	En mouvement		13,5	36.55	21,20	20,84
			48,5	17.12		
			108,5	9.24		
…nge pâteux.	On a fait tourner le cylindre en cuivre d'une manière continue pend. 15m et la déviation a diminué sans cesse, on a eu ensuite :	En repos.	13,5	12. 9		
		En mouv	13,5	19.14	25,25	12,76
			48,5	10. 7		
			108,5	5.21		
…r agité la pâte de … dans l'air en la …vec une baguette.	En repos		13,5	12.27		
	En mouvement		13,5	23.35	27,81	16,53
			48,5	12.18		
			108,5	7. 8		
…ir élevé la tem… …de la masse de … à l'air libre et …issée refroidir.	En repos		13,5	12.27		
	En mouvement		13,5	30.16	21,96	17,87
			48,5	14.52		
			108,5	7.44		

…On a fait tourner ensuite le cylindre en cuivre d'une …nière continue pendant quinze minutes; la déviation a …rs diminué de 30 à 20 degrés avec la bobine de 13m,5

du rhéostat. On a placé ensuite la pâte de charbon dans le vide pendant quinze minutes, puis, en mesurant les effets produits, il y a eu à peine de changement avant et après cette action.

On voit que le charbon qui entourait l'électrode négative ayant servi à plusieurs opérations, la force électromotrice, au lieu d'être portée à 21, n'était que 19,5 ; mais alors en faisant calciner le charbon, puis en opérant de nouveau après l'avoir réduit en pâte, on a retrouvé le nombre 21 comme auparavant. Ainsi la diminution observée quand le couple fonctionne et que le cylindre négatif est en mouvement, tient sans aucun doute à une modification du charbon que la calcination fait disparaître. Cette modification doit provenir de substances transportées par le courant, c'est-à-dire de la polarisation des particules charbonneuses elles-mêmes; or les substances transportées sont d'abord du sulfate de zinc, puis de l'hydrogène et du zinc réduit. Le sulfate de zinc seul n'influe pas sensiblement, puisqu'en ajoutant une dissolution de ce sel à la pâte de charbon, l'action ne varie que dans les limites de la diminution progressive dans l'intensité du couple : il faut donc que la polarisation provienne de l'hydrogène et du zinc réduit, dans le cas seulement où il y aurait du sulfate de zinc dans la masse pâteuse.

En enlevant le charbon, puis le battant dans l'air, on dépolarise les particules jusqu'à une certaine limite, puisque la force électromotrice, qui était descendue à 12,76 par un mouvement de rotation prolongé, a remonté à 16,53. La chaleur a donné une augmentation encore plus grande, et en chauffant la masse charbonneuse pendant peu de temps, après son refroidissement complet, elle a de nouveau donné 17,87 pour la force électromotrice. Mais en plaçant cette masse dans le vide pendant un quart d'heure, il y a eu à peine de changement, ce qui tend à montrer combien est grande l'adhérence de l'hydrogène au charbon, à moins que la

polarisation ne soit due en partie au zinc réduit sur le charbon; cependant je n'ose affirmer cette conclusion.

L'explication de la diminution de l'intensité électrique d'un couple dans lequel l'électrode négative est en mouvement au milieu d'une masse pâteuse en charbon paraît alors être la suivante : chaque molécule de charbon qui est en contact avec l'électrode négative fait partie du conducteur et se polarise par suite du passage du courant; comme ces molécules se renouvellent sans cesse, il en résulte que l'effet produit a lieu comme si l'on augmentait l'étendue de l'électrode négative jusqu'à ce que tout le charbon soit polarisé. Mais ce résultat n'exclut pas la dépolarisation par le frottement : car l'effet qui a lieu dans les liquides seuls, quoique moins énergique, et alors qu'il n'y a plus de molécules conductrices en contact avec le cuivre, montre que le mouvement relatif du cuivre et du liquide donne lieu à une action dans le même sens. On voit également que l'effet est différent dans le cas du charbon en pâte de celui que l'on obtiendrait si tout le charbon constituait une masse solide compacte; car le frottement continuel qui a lieu entre toutes les parties, donne lieu à une dépolarisation partielle; en outre, quand le mouvement n'a pas lieu, la faible déviation de l'aiguille du galvanomètre montre que les molécules de charbon, quoique conductrices, ne doivent pas être considérées comme au contact.

Il était important, pour vérifier cette explication, d'agir avec une faible quantité de matière et de prolonger le mouvement de l'électrode mobile pendant un temps suffisant pour pouvoir reconnaître si l'effet du couple, au bout de plusieurs heures, éprouvait la même diminution. On a alors mis en mouvement le cylindre central de l'appareil *fig.* 3, à l'aide d'un petit moteur électromagnétique de M. Froment, qui pouvait le faire tourner d'une manière régulière et continue pendant plusieurs heures. On a opéré d'abord avec 90 grammes de charbon de sucre parfaitement pur, puis ensuite avec 100 à 150 grammes de charbon de coke; on a eu :

Nos de l'expér.	COUPLE.	HEURE de l'observation.	LONGUEUR du circuit métallique ajouté au couple.	DÉVIATION de l'aiguille de la boussole.	RÉSISTANCE du circuit R.	FORCE électromotrice E.	OBSER
1	Zinc amalgamé extérieur plongeant dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique au 1/10	h m 12.10	m 13,5	° ' 41. 0	"	"	La déviati 41° dimi rapidem
	Cylindre de cuivre dans le diaphragme et entouré de charbon de sucre réduit en pâte par l'eau acidulée au 1/10.	1.15	13,5 48,5 108,5	24.29 12. 5 6.46	23,63	15,29	Le charbon forme p bien lia liquide.
		2.15	13,5 48,5 108,5	16.37 8.29 4.55	25,46	11,14	
		2.20	13,5 48,5 108,5	20.58 10.31 5.58	25,24	13,86	
	Le cylindre en cuivre a un mouvement de trois à quatre tours par seconde pendant la durée de l'opération.	4.15	13,5 48,5 108,5	14.25 7.29 4.26	27,03	10,16	La masse nue tro 2 h. 20 ajouté d dulée.
		5.20	13,5 48,5 108,5	13.35 7. 2 4.16	27,56	9,64	
	On a arrêté le mouvement du cylindre et on a examiné l'action du couple au repos.	5.20	13,5 48,5 108,5	12.32 6. 9 3.33	22,37	7,78	
2	Zinc amalgamé extérieur; eau acidulée au 1/10, cylindre de cuivre dans le diaphragme et entouré de charbon de coke préalablement chauffé au rouge, et réduit à l'état de pâte avec l'eau acidulée au 1/10.	11.30	13,5 48,5 108,5	38.23 18.31 10. 0	22,77	22,52	
		12.30	13,5 48,5 108,5	23.58 14.20 8.49	43,02	22,08	A 12 h. 45m charbon s épaissie, c de nouvea acidulée.
		1. 0	13,5 48,5 108,5	47.25 20. 4 10.27	17,33	22,70	
		2.30	13,5 48,5 100,5	41.31 19.10 10.12	21,00	22,87	
	Le cylindre a un mouvement de rotation continue de 4 tours par seconde.	3.30	13,5 48,5 108,5	35.15 18. 0 9.55	26,87	23,30	
		4.30	13,5 48,5 108,5	19. 3 11.54 6.32	41,94	18,09	
		4.35	13,5 48,5 108,5	23.33 13.54 8.38	41,47	21,96	A 4 h 35m la masse avant de termina menti

COUPLE.	HEURE de l'observation.	LONGUEUR du circuit métallique ajouté au couple.	DÉVIATION de l'aiguille de la boussole.	RÉSISTANCE du circuit R.	FORCE électromotrice E.	OBSERVATIONS.
Zinc amalgamé extérieur; eau acidulée par l'acide sulfurique au 1/10. Diaphragme.	h m 12. 0	13,5 48,5 108,5	39°.28' 20.51 12. 9	32,35	29,14	
Cylindre en platine dans le diaphragme; cette électrode est entourée de charbon de coke ayant servi à l'expérience précédente, mais préalablement lavé et réduit en pâte avec l'eau acidulée au 1/10.	1. 0	13,5 48,5 108,5	20. 5 11. 4 6.33	32,33	15,74	Il se dégage de l'hydrogène autour de l'électrode en platine.
	1. 5	13,5 48,5 108,5	26.38 14.17 8.16	30,35	19,65	A 1 heure on agite la masse de charbon pour bien en mélanger les différentes parties.
Le cylindre en platine est en rotation avec la vitesse de 3 à 4 tours par seconde pendant la durée de l'opération.	2. 0	13,5 48,5 108,5	15.20 7.57 4.50	28,32	11,06	A 2 heures on ajoute de l'acide sulfurique à la pâte de charbon et les déviations sont les mêmes après cette addition qu'auparavant.
	3. 0	13,5 48,5 108,5	16.35 8. 9 4.42	22,89	10,39	
Le cylindre en platine étant arrêté, le couple a donné :	3. 5	13,5 48,5 108,5	15.15 7.37 3.59	21,15	9,11	
Même couple que le n° 3. Mais le cylindre en platine mobile a été remplacé par un cylindre en cuivre également mobile pendant toute la durée de l'expérience.	3.35	13,5 48,5 108,5	17. 4 8.31 4.52	23,62	10,61	
	4. 0	13,5 48,5 108,5	15.34 7.49 4.36	24,72	10,26	
Cette expérience est la continuation de la précédente.	5. 0	13,5 48,5 108,5	15.21 7.51 4.37	25,92	10,44	
Le cylindre en cuivre ayant été arrêté, on a eu :	5. 5	13,5 48,5 108,5	13 19 6.35 3.40	22,25	8,23	

Il est facile, d'après ces expériences, d'arriver aux différentes conséquences suivantes :

Le charbon de sucre qui est parfaitement pur, donne des effets analogues au charbon de coke, ou au charbon de bois; ainsi les matières étrangères que ces derniers renferment, sont sans influence sur le phénomène que l'on observe. Mais la puissance du couple diminue plus rapidement quand on opère avec le charbon de sucre (*Voir* expérience n° 1), ce qui peut provenir de ce qu'il a une densité moindre que celle du charbon de coke, car ce dernier étant pulvérisé pèse plus à volume égal et forme mieux pâte avec l'eau.

La nature de l'électrode négative en mouvement, pourvu que celle-ci ne soit pas altérée par le liquide, n'a pas d'influence sur l'intensité du couple, puisque le platine et le cuivre conduisent aux mêmes résultats (expériences 3 et 4.)

Le charbon de coke préalablement lavé à l'eau acidulée par l'acide sulfurique bouillant et recuit au rouge (expérience n° 2), donne pendant cinq heures, avec une électrode en cuivre en mouvement, un courant électrique qui diminue d'intensité, mais de telle manière que la force électromotrice du courant reste sensiblement constante, surtout en ayant soin d'ajouter, de temps à autre, de l'acide sulfurique à la masse pâteuse en charbon. Je dois ajouter que le liquide provenant de l'intérieur du diaphragme dans cette expérience, a présenté après l'action une petite quantité de sulfate de cuivre en dissolution. Il est possible que dans le frottement du cuivre contre le charbon, des parcelles de cuivre soient enlevées, puis dissoutes dans l'eau acidulée, et que le sulfate produit étant décomposé par le courant électrique aide de son côté à la dépolarisation de l'électrode négative, et par conséquent à maintenir la constance de la force électromotrice; mais ce n'est pas la seule cause de l'effet observé, car avec du platine et du charbon, on obtient également une augmentation dans l'intensité du courant lors du mouvement.

D'après cela, ces observations permettent de vérifier l'explication donnée précédemment, savoir que la dépolarisation de l'électrode négative en mouvement tient bien plus à ce que les parcelles conductrices en charbon, successivement en contact avec elle se polarisent elles-mêmes, qu'au frottement : en effet, l'intensité du couple diminue ainsi que la force électromotrice, quand on opère par un frottement continu avec la même masse de charbon; cependant le frottement qui a lieu, non-seulement entre le cylindre mobile et le charbon, mais encore entre les particules de charbon elles-mêmes, exerce une influence, puisque la force électromotrice tend vers une limite qui est représentée par un nombre plus élevé que celui qui représente la force électromotrice du couple dont l'électrode négative est en repos.

On ne peut pas songer dès lors à considérer un couple fonctionnant de cette manière, avec la même quantité de charbon, comme un couple à courant constant; mais on obtiendrait ce résultat si l'on employait une disposition telle, qu'elle permît de renouveler la pâte de charbon qui frotte contre l'électrode mobile, quitte à utiliser de nouveau la partie qui a déjà servi, après l'avoir laissée à l'air ou bien après avoir élevé sa température.

On sait que les peroxydes de manganèse et de plomb se réduisent au pôle négatif d'une pile et, par conséquent, absorbent l'hydrogène naissant. J'ai pensé dès lors qu'on pourrait substituer au charbon, autour de l'électrode négative en mouvement, un de ces peroxydes et principalement le peroxyde de manganèse, qui est conducteur de l'électricité et que l'on se procure facilement en grande masse. L'expérience suivante a été faite dans les mêmes conditions que les précédentes, mais en employant le peroxyde de manganèse autour de l'électrode mobile en cuivre, après l'avoir préalablement réduit en pâte avec l'eau acidulée par l'acide sulfurique au $\frac{1}{10}$:

COUPLE.	HEURE de l'observation.	LONGUEUR du circuit métallique ajouté au couple.	DÉVIATION de l'aiguille de la boussole.	RÉSISTANCE du couple R.	FORCE électromotrice E.	OBSERVAT
	h m	mm	° '			
Zinc amalgamé extérieur; eau acidulée par l'acide sulfurique au 1/10. Diaphragme.	11.30	13,5 48,5 108,5	37.15 18.26 10. 3	24,88	23,23	
Cylindre en cuivre entouré de peroxyde de manganèse réduit en pâte avec l'eau acidulée par l'acide sulfurique au 1/10.	12.30	13,5 48,5 108,5	33.53 17.39 9.44	28,05	23,16	
	1.30	13,5 48,5 108,5	22.48 14.12 8.58	48,66	24,09	A 1 h. 30m on a a pâteuse de pero a ajouté 2 centi d'acide sulfuriq
	1.45	13,5 48,5 108,5	36.48 18.25 9.49	25,09	23,12	
Le cylindre en cuivre a un mouvement de rotation continu de 3 à 4 tours par seconde.	3.30	13,5 48,5 108,5	20.30 13.58 9. 0	63,67	27,02	A 3 h. 30m on a agité la masse p oxyde et ajouté cubes d'acide s
	3.40	13,5 48,5 108,5	26.42 16. 5 9.32	42,85	25,32	
	4.30	13,5 48,5 108,5	14.58 11.35 8.18	107,83	31,34	A 4 h. 30m on a a de peroxyde et encore 2 centi d'acide sulfuri
	4.35	13,5 48,5 108,5	26.58 16. 1 9.32	40,99	24,71	
Après avoir arrêté le mouvement du cylindre en cuivre on a eu :	4.40	13,5 48,5 108,5	11.20 7. 4 4.43	49,95	12,47	

Après l'expérience, la masse pâteuse ayant été jetée sur un filtre, on a recueilli un liquide acide contenant beaucoup de sulfate de manganèse, du sulfate de fer et des traces de sulfate de cuivre.

On voit, d'après ces résultats, que quoique l'action du couple ait diminué, puisque en cinq heures la déviation a varié de 37 à 26, cependant la force électromotrice est restée la même, et au moment où l'on fait cesser le mouvement, immédiatement elle a diminué de moitié. Il est facile de comprendre à quelle cause est due cette permanence dans la force électromotrice, puisque la polarisation des molécules de peroxyde due à l'hydrogène transporté se trouve détruite, le peroxyde de manganèse passant à l'état de protoxyde et se combinant avec l'acide sulfurique pour former du sulfate que l'on retrouve après l'expérience. Je pense que l'on pourrait retirer un résultat avantageux de l'emploi de cette substance pour former des couples constants d'une certaine énergie, surtout en renouvelant le peroxyde qui frotte contre le cylindre métallique.

On obtiendrait également de bons résultats en faisant usage d'oxyde de plomb, ou d'un sel réductible quelconque, le mouvement amenant successivement les différentes particules de la matière en contact avec l'électrode négative. Dans le cas où l'on voudrait employer le sulfate de plomb, comme ce corps est un peu soluble dans le sel marin, en plaçant autour du cuivre en mouvement un mélange de sulfate de plomb et d'eau salée, on atteindrait le même but.

On a cherché ensuite à évaluer les différentes forces électromotrices des couples formés avec un cylindre de zinc extérieur plongeant dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et un cylindre conducteur en cuivre, en zinc, en fer ou en charbon, plongeant dans le diaphragme intérieur et tournant au milieu de charbon, de sable, ou d'une matière réduite à l'état de pâte à l'aide d'un liquide con-

ducteur. On n'a pas eu pour but de déterminer le décroissement de l'action pendant que le couple fonctionnait, l'influence de la durée du mouvement ayant été étudiée plus haut; on s'est borné à opérer dans le premier quart d'heure de l'action du couple, en donnant au cylindre intérieur à l'aide de l'appareil représenté *fig.* 3, un mouvement de rotation de 20 tours par seconde. On a obtenu les résultats consignés dans les tableaux I, II, III et IV annexés à ce Mémoire et qui conduisent aux conséquences suivantes :

COUPLE						à sulfate de cuivre.	
A L'EXTÉRIEUR DU DIAPHRAGME.		A L'INTÉRIEUR DU DIAPHRAGME.		RÉSISTANCE R.	FORCE électro-motrice E.	RÉSISTANCE	FORCE électromotrice.
Cylindre métallique creux.	Liquide.	Cylindre métallique en mouvement. (20 tours par seconde.)	Liquide.				
Zinc amalgamé.	Eau acidulée par l'ac. sulf. au 1/30 en vol.	Cuivre..........	Sable fin humecté d'eau acidulée au 1/30........	61,52	12,59	29,41	22,47
Id.	Id.	Id...........	Pâte de peroxyde de manganèse et d'eau acidulée au 1/30..................................	54,00	21,92	24,33	21,88
Id.	Id.	Id...........	Pâte de charbon de bois et d'eau acidulée au 1/30.	26,00	19,50	24,33	21,88
Id.	Id.	Id...........	Pâte de charbon de coke et de sulfate de soude.	49,80	20,48	24,62	22,65
Id.	Id.	Id...........	Pâte de charbon de coke et d'eau acidulée au 1/30.	21,12	21,87	29,17	22,24
Id.	Id.	Id...........	Id........................	30,56	24,62	24,62	22,65
Id.	Id.	Id...........	Id........................	26.32	21,75	29,41	22,47
Id.	Id.	Platine....,....	Id........................	23,96	17,01	31,33	22,15
Id.	Id.	Charb. de cornue.	Id........................	52,50	23,01	31,33	22,15
Id.	Id.	Fer............	Pâte de charbon de coke et d'une dissolution de protosulfate de fer...........................	52,92	12,70	34,67	22,74
Id.	Id.	Zinc amalgamé..	Pâte de charbon de coke et eau acidulée au 1/30.	32,87	3,84	31,33	22,15
Id.	Id.	Id...........	Pâte de charbon de coke et dissolution de sulfate de zinc..	28,33	8,10	31,33	22,15

On reconnaît à l'inspection de ce tableau qu'en opérant avec le charbon de coke ou de bois, comme avec le peroxyde de manganèse, si l'électrode mobile est en cuivre ou en charbon, la force électromotrice obtenue au commencement de l'expérience est la même que celle d'un couple à sulfate de cuivre placé dans les mêmes conditions. On doit remarquer que l'expérience faite avec un cylindre de platine donne un résultat un peu moindre, mais d'après le tableau d'expérience rapporté page 435, on a vu que le platine donnait les mêmes effets que le cuivre; ainsi, la différence observée ici tient probablement à ce que le charbon en poudre était déjà polarisé.

On reconnaît également qu'en remplaçant la substance pulvérulente conductrice par du sable, quoique le frottement soit le même, et que le mouvement augmente l'intensité du couple, cependant la force électromotrice n'est que de 12,59, c'est-à-dire à peu près moitié de celle que donne le charbon en poudre dans les mêmes conditions.

On voit également qu'avec une électrode mobile en fer ou en zinc, on obtient un courant électrique, moins intense, il est vrai, mais conduisant cependant à une force électromotrice assez facilement mesurable. Quand on emploie le zinc, le liquide humectant le charbon étant le même de part et d'autre, l'action est nulle lorsque le cylindre est en repos; mais, quand il y a mouvement, on retrouve les effets indiqués page 412 et suivantes, le cylindre mobile étant moins attaqué que le cylindre fixe.

Le couple zinc fixe, fer mobile au milieu de la pâte de charbon et de protosulfate de fer est à remarquer; quoique sa puissance électromotrice soit faible, 12,70, cependant, quand le cylindre est en repos, la déviation de l'aiguille de la boussole est presque nulle

Je n'ai pas rapporté dans le tableau précédent les résultats indiqués dans le tableau n° II annexé au Mémoire et concernant l'effet obtenu avec une électrode mobile en fer

au milieu du peroxyde de fer en pâte, parce que les effets sont à peu près les mêmes que sans le mouvement; cependant on ne doit signaler ce fait qu'en faisant usage de peroxyde anhydre, le couple augmente d'intensité, tandis qu'avec le peroxyde hydraté il y a une légère diminution dans l'intensité du courant.

Ces résultats montrent donc qu'on peut facilement augmenter l'intensité de l'action d'une pile voltaïque ordinaire dans laquelle l'électrode négative est polarisée, en détruisant la polarisation, non pas à l'aide de substances oxydantes comme l'acide azotique, l'acide chromique, le sulfate de cuivre, etc., mais bien d'après les indications données précédemment. Pour donner une idée des effets produits, on a disposé une petite pile voltaïque de 10 éléments formés de disques de zinc amalgamé et de cuivre de 10 centimètres de diamètre, et dont chaque couple est représenté *fig.* 4. Les disques Z et C sont portés par un axe *mn*, pouvant être mis en mouvement à l'aide d'une manivelle; leur surface est parallèle et a 1 centimètre de distance, et ils plongent dans une auge AB dans laquelle on peut placer un liquide ou une masse pâteuse, de façon à ce que leur circonférence ne pénètre qu'à $1^c,5$ de profondeur au-dessous de la surface du liquide. Deux conducteurs en cuivre M, N, frottent sur deux bagues en cuivre soudés aux deux disques et fixés sur l'axe, de sorte que, lors du mouvement des disques, un même segment de chacun d'eux plonge dans le liquide, et les boutons métalliques D et E restent toujours en communication avec eux.

La pile de 10 éléments a été employée à décomposer l'eau, et l'on a mesuré l'hydrogène au pôle négatif à l'aide d'une mesure graduée par dixièmes de centimètre cube, on a eu :

LIQUIDE contenu dans les auges de la pile.	ÉTAT DES DISQUES.	VOLUME d'hydrogène dégagé en 20 minutes.
Eau saturée de sulfate de soude.	En repos.........	vol 6,25
	En mouvement...	46,75
Charbon de coke réduit en pâte avec de l'eau acidulée.......	En repos.........	21,00
	En mouvement...	136,00

On voit que lors du mouvement l'effet de la pile a été plus de sept fois plus considérable que pendant le repos. Cette expérience ne donne pas la mesure de l'action électromotrice, et pour cela il faut s'en rapporter aux déterminations données précédemment.

Résumé et conclusions.

On peut en résumé déduire les conclusions suivantes des différents resultats contenus dans ce Mémoire :

1°. Deux lames de même métal ou de même substance conductrice, oxydable ou non oxydable, et un liquide conducteur dans l'air, peuvent constituer un couple voltaïque, pourvu que l'une d'elles soit en mouvement dans la masse liquide. Si l'on opère avec des tiges en charbon, en platine, en or, en bismuth, la tige mobile s'empare de l'électricité négative, celle qui reste fixe prenant l'électricité positive. Si l'on emploie au contraire des métaux facilement oxydables, tels que le zinc, le fer, le plomb, l'antimoine, la lame en mouvement prend l'électricité positive, la lame fixe de même métal s'électrisant négativement; ainsi, dans ce cas, la lame fixe se comporte comme plus attaquée par le liquide que la lame mobile. Dans chaque groupe de corps l'action est plus énergique avec les substances dont les noms précèdent ceux des autres.

Si, les lames étant fixes, on agite la dissolution de façon

que les molécules liquides soient en mouvement autour de l'une d'elles, l'effet est le même que lorsque le liquide étant fixe, une des lames est mobile. Ainsi on peut avoir un dégagement d'électricité résultant de la chute d'une veine liquide dans un vase, en disposant l'expérience de façon qu'une des lames seule soit entourée de molécules en mouvement.

2°. Les corps en poudre mélangés à la masse liquide dans laquelle une des deux lames métalliques est en mouvement, augmentent les effets produits, surtout quand ce sont des corps conducteurs de l'électricité, tels que le charbon et le peroxyde de manganèse.

Le charbon est la substance qui donne les effets les plus marqués, et l'on peut employer le charbon de sucre, le charbon de bois ou le charbon de coke réduit à l'état de pâte par une dissolution conductrice quelconque; on observe alors les mêmes effets électriques que ceux qui viennent d'être indiqués, si ce n'est qu'ils sont plus énergiques. Le sable, le kaolin, etc., et les corps non conducteurs, n'agissent que faiblement.

3°. Lorsqu'on met à la fois en mouvement au milieu d'un liquide les deux électrodes d'un couple composé de métaux différents, on observe les effets suivants :

Si les électrodes constituant le couple ne sont pas attaquées par le liquide, à l'état de repos l'état électrique est nul; mais aussitôt qu'on les met en mouvement, on obtient un courant électrique dû à la différence des actions exercées sur elles. L'effet est facile à constater avec le charbon et le platine : le couple formé par ces deux corps à l'état de repos et l'eau ordinaire ou l'eau acidulée finit par maintenir à o degré l'aiguille d'un multiplicateur; si alors on met les lames en mouvement d'une manière régulière au milieu du liquide, il se produit un courant électrique dirigé de telle manière que le charbon prend l'électricité négative.

Si les électrodes constituant le couple sont inégalement

attaquées par le liquide, on obtient toujours, lors du mouvement simultané des deux lames, une augmentation dans l'intensité du courant électrique obtenu quand les lames sont en repos. Dans ce cas l'effet produit sur la lame négative est seul prédominant, et il importe peu que la lame positive soit en repos ou en mouvement, car la dépolarisation est effectuée par l'oxydation de cette lame. L'effet qui se manifeste peut donc être considéré comme dû à la dépolarisation de l'électrode négative mobile, c'est-à-dire à la disparition de l'hydrogène et des substances transportées par le courant électrique.

Parmi les faits qui le prouvent, je citerai seulement les deux suivants : 1° Si l'on opère avec un couple zinc et platine et une dissolution de sulfate de soude, lorsque la lame de platine, qui est l'électrode négative, est en mouvement, l'intensité du courant électrique augmente; mais alors en substituant à la lame de zinc fixe une lame de platine également fixe, si la lame de platine mobile continue à se mouvoir de la même manière, elle ne donne plus qu'une action très-faible et nullement en rapport de l'augmentation d'effet qui avait lieu auparavant. 2° Lorsqu'on opère avec un couple zinc et platine et que le platine mobile est dans une dissolution de sulfate de cuivre séparé par un diaphragme du liquide dans lequel est plongé le zinc fixe, alors l'effet électrique est le même que lorsque les deux électrodes du couple sont en repos. Dans ce cas la dépolarisation de la lame de platine est obtenue par la réduction du cuivre, et le mouvement ne doit rien donner.

On voit que l'on peut considérer l'effet obtenu par le mouvement d'une lame quand les deux électrodes sont semblables, comme un cas particulier de l'effet obtenu quand on opère avec un couple, mais seulement lorsqu'il s'agit de métaux oxydables; en effet, la lame fixe a une action très-manifeste et est plus attaquée que la lame mobile; mais quand on considère le platine, le charbon, cette

explication n'est plus possible, et il peut se faire alors que dans ce cas on observe un effet électrique de frottement.

4°. Le charbon en poudre, mélangé à l'eau acidulée ou à une dissolution conductrice autre qu'une dissolution d'un sel réductible ou d'une substance oxydable et dans laquelle tourne sur son axe un cylindre métallique servant d'électrode négative à un couple voltaïque, augmente beaucoup l'intensité de ce couple.

En mesurant la force électromotrice et la résistance de couples formés avec une lame de zinc pour électrode positive et un cylindre de cuivre, de platine ou de charbon, entouré de poudre de charbon, pour électrode négative mobile, quand le mouvement de rotation est régulier et continu, on trouve que dans les premiers instants l'effet électrique est semblable à celui que l'on obtiendrait en entourant l'électrode négative de sulfate de cuivre ou d'acide azotique; mais au bout de quelque temps l'intensité électrique diminue. Cette diminution tient à ce que la dépolarisation de l'électrode négative mobile n'est pas due uniquement au frottement, mais en majeure partie à ce que les différentes molécules de charbon viennent successivement en contact avec le cylindre et font partie momentanément du conducteur; elles dépolarisent l'électrode, mais en se dépolarisant elles-mêmes. On n'obtient de courant constant avec ces couples composés d'un seul liquide, de deux métaux et de charbon, qu'en renouvelant la masse pâteuse de charbon, quitte à l'employer de nouveau quand, par suite de l'action de la chaleur ou autrement, elle est revenue à son état primitif.

On a pu former également des couples à un seul liquide avec divers métaux, et l'on a mesuré leur force électromotrice dans les diverses circonstances de mouvement et de repos.

5°. Le peroxyde de manganèse délayé dans de l'eau acidulée et placé autour d'un cylindre mobile en platine, en cuivre ou en charbon servant de pôle négatif à un couple, donne lieu à un effet analogue à celui que produit le char-

bon, mais avec cette différence, que la force électromotrice du couple reste constante pendant plusieurs heures; cette substance agit dans ce cas, et comme corps conducteur pendant le mouvement du cylindre, et comme substance oxydante en cédant une partie de son oxygène à l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau.

On voit donc qu'il y a probablement deux causes donnant lieu aux effets étudiés dans ce Mémoire; d'abord une action électrique de frottement, quoique faible, mais rendue manifeste par les résultats obtenus avec le platine et les métaux non oxydables; puis des effets de dépolarisation donnant lieu à des actions énergiques.

6°. Lorsque l'on forme des piles voltaïques à un seul liquide, comme l'eau acidulée, dans lesquelles les électrodes négatives sont en mouvement au milieu du liquide ou dans une masse pâteuse de charbon qui est humectée, alors les effets électriques produits sont de beaucoup augmentés d'après les explications qui viennent d'être données et comme cela est développé dans le Mémoire, et l'on peut arriver à une intensité électrique au moins égale à celle qui est obtenue dans les piles ordinaires à courant constant de même résistance.

Je ne pense pas que ces nouveaux couples puissent être actuellement employés dans les expériences usuelles à cause de leur maniement difficile, mais j'ai voulu montrer que par d'autres principes que ceux qui ont été invoqués jusqu'ici dans la construction des piles voltaïques, et en suivant des recherches entreprises dans le but d'étudier quelques questions relatives au dégagement de l'électricité, j'étais parvenu à obtenir la dépolarisation des électrodes négatives des couples, c'est-à-dire l'augmentation de leur puissance, autrement que par la décomposition chimique de matières réductibles ou oxydantes, comme le sulfate de cuivre et l'acide azotique.

Tableau N° I.

COUPLES.	ÉTAT DE L'ÉLECTRODE négative.	LONGUEUR du circuit métallique ajouté au couple.	DÉVIATION de l'aiguille de la boussole des sinus.
Zinc amalgamé. Eau acidulée au 1/30. Diaphragme........	Cuivre en repos..	mètres "	"
Cuivre. Pâte e charbon et d'eau saturée de sulfate de soude.	Cuivre en mouvem.	13,5	19° 54′
		48,5	12.17
		108,5	7.44
Couple normal.............. Zinc amalgamé. Eau acidulée au 1/30. Diaphragme. Cuivre Dissol. de sulfate de cuivre.	Le cuivre étant en repos ou en mouvement les actions sont les mêmes.	13,5	24.01
		48,5	14.29
		108,5	8 44

Tableau N° II.

Zinc. Eau acidulée au 1/30. Diaphragme.	Cuivre en mouvem.	m 13,5	18° 52′
		48,5	12. 2
		108,5	7.25
Cuivre. Pâte de charbon de coke et d'une dissolution saturée de sulfate de soude.	Cuivre en repos...	13,5	5.27
		48,5	4. 9
		108,5	3. 8
Zinc. Eau acidulée au 1/30. Diaphragme.	Cuivre en repos...	13,5	15.28
		48,5	8.57
		108,5	5.34
Cuivre. Pâte de charbon de coke et d'eau acidulée au 1/30 par l'acide sulfurique.	Cuivre en mouvem.	13,5	33.58
		48,5	18. 1
		108,5	10.18
Couple normal. Zinc. Eau acidulée au 1/30. Diaphragme. Cuivre. Sulfate de cuivre.	"	13,5	36.27
		48,5	17.57
		108,5	9.53

Tableau N° II. (Suite.)

COUPLES.	ÉTAT DE L'ÉLECTRODE négative.	LONGUEUR du circuit métallique ajouté au couple.	DÉVIATION de l'aiguille de la boussole des sinus.
Zinc. Eau acidulée au $^1/_{30}$. Diaphragme. Fer. Pâte de charbon de coke et d'une dissolution saturée de protosulfate de fer.	Fer en repos......	mètres 13,5	A peine 1°
	Fer en mouvement.	13,5	12° 5'
		48,5	7.12
		108,5	4.44
Fer. Eau acidulée au $^1/_{30}$. Diaphragme (1). Fer. Pâte de charbon de coke et de protosulfate de fer....	Fer en repos......	13,5	— 0.56
	Fer en mouvement.	13,5	+ 0. 7
Zinc amalgamé. Eau acidulée par l'acide sulfurique au $^1/_{30}$. Diaphragme.	Fer en repos......	13,5	8.20
		48,5	5. 2
		108,5	3. 9
Fer. Pâte de peroxyde anhydre de fer (colcothar) et d'eau acidulée au $^1/_{30}$.	Fer en mouvement.	13,5	9. 2
		48,5	6.35
		108,5	4.53
Zinc amalgamé. Eau acidulée au $^1/_{30}$. Diaphragme.	Fer en repos......	13,5	10.37
		48,5	6.15
		108,5	3.55
Fer. Pâte de peroxyde de fer hydraté (ocre jaune) et d'eau acidulée au $^1/_{30}$.	Fer en mouvement.	13,5	10.17
		48,5	6.12
		108,5	4. 3
Couple normal. Zinc. Eau acidulée. Diaphragme. Cuivre. Sulfate de cuivre.	"	13,5	29. 4
		48,5	15.52
		108,5	9.17

(1) Le fer étant inégalement attaqué de chaque côté, il en est résulté un courant initial dirigé en sens contraire, mais lors du mouvement la déviation a changé de sens. En tout cas les effets ont été trop faibles pour être mesurés avec cette boussole. Il faut un appareil plus sensible.

Tableau N° III.

COUPLES.	ÉTAT DE L'ÉLECTRODE négative.	LONGUEUR du circuit métallique ajouté au couple.	DÉVIATION de l'aiguille de la boussole des sinus.
		mètres	° ′
Zinc amalgamé. Eau acidulée au $^1/_{30}$. Diaphragme.......	Charbon en repos..	13,5	7.39
Cylindre en charbon de cornue. Pâte de charbon et d'eau acidulée au $^1/_{30}$.	Charbon en mouvement. 20 tours par seconde	13,5	20.24
		48,5	13. 9
		108,5	8.14
Zinc amalgamé. Eau acidulée au $^1/_{30}$. Diaphragme.......	Platine en repos...	13,5	11.37
Platine. Pâte de charbon de coke et d'eau acidulée au $^1/_{30}$.	Platine en mouv...	13,5	27. 0
		48,5	13.24
		108,5	7.31
	Platine en repos...	13,5	7.49
Zinc amalgamé. Eau acidulée au $^1/_{30}$. Diaphragme.......	Zinc en repos.....	13,5	1.10
Zinc amalgamé. Pâte de charbon de coke et d'eau acidulée au $^1/_{30}$.	Zinc en mouvem .	13,5	4.45
		48,5	2.34
		108,5	1.40
Zinc amalgamé. Eau acidulée au $^1/_{30}$. Diaphragme..... .	Zinc en repos....	13,5	2.13
Zinc amalgamé. Pâte de charbon de coke et d'une dissolution saturée de sulfate de zinc.	Zinc en mouvem..	13,5	11.10
		48,5	5.58
		108,5	3.28
	Après 20 minutes Zinc en repos.....	13,5	0.25
	Zinc en mouvem..	13,5	3.40
		48,5	1.55
		108,5	1.27
On a laissé ce couple fonctionner pendant 24 heures. L'électrode négative étant en repos.			
Après 24 heures on a eu......	En repos.........	13,5	— 0.17
Id..................	En mouvement....	13,5	+ 0.45
Couple normal. Zinc amalg. Eau acidulée. Diaphragme. Cuivre. Sulfate de cuivre.	"	13,5	29.37
		48,5	16. 2
		108,5	9.11

Tableau N° IV.

COUPLES.	ÉTAT DE L'ÉLECTRODE négative.	LONGUEUR du circuit métallique ajouté au couple	DÉVIATION de l'aiguille de la boussole des sinus.
		mètres	° ′
Zinc amalgamé. Eau acidulée au 1/80. Diaphragme........	Cuivre en repos après avoir fonct. pend. 1 h..	13,5	7.34
Cuivre. Pâte de charbon de coke et d'eau acidulée par l'acide sulfurique au 1/80.	Cuivre en mouvem.	13,5	33. 6
		48,5	16.37
		108,5	9.30
	Le cuivre après être resté 1 h. en repos	13,5	6.12
	Cuivre en mouvem.	13,5	31.47
		48,5	17. 9
		108,5	9.22
Zinc amalgamé. Eau acidulée au 1/80. Diaphragme........	Cuivre en repos...	13,5	10.12
Cuivre. Pâte de charbon de bois et d'eau acidulée par l'acide sulfurique au 1/80.	Cuivre en mouvem.	13,5	29.53
		48,5	15.57
		108,5	9. 0
	Cuivre ap. être resté 15 min. en repos.	13,5	10.18
	Cuivre en mouvem.	13,5	25. 6
		48,5	13.59
		108,5	8. 6
Zinc amalgamé. Eau acidulée au 1/30. Diaphragme........	Cuivre en repos...	13,5	3.47
Cuivre. Pâte de sable fin et d'eau acidulée au 1/80.	Cuivre en mouvem.	13,5	9.44
		48,5	6.38
		108,5	4.16
Zinc amalgamé. Eau acidulée Diaphragme.	Au repos et en mouvement les actions sont peu différentes.		
Cuivre. Pâte de kaolin et d'eau acidulée au 1/80.	Cuivre en repos...	13,5	6. 4
	Cuivre en mouvem.	13,5	6.33

Tableau N° IV. (Suite.)

COUPLE.	ÉTAT DE L'ÉLECTRODE négative.	LONGUEUR du circuit métallique ajouté au couple.	DÉVIATION de l'aiguille de la boussole des sinus.
Zinc amalgamé. Eau acidulée au $^1/_{80}$. Diaphragme........	Cuivre en repos...	mètres 13,5	° ′ 6.47
Cuivre. Pâte de peroxyde de manganèse et d'eau acidulée au $^1/_{80}$.	Cuivre en mouvem.	13,5	18.57
		48,5	12.10
		108,5	7.54
Couple normal. Zinc amalgamé. Eau acidulée au $^1/_{80}$. Diaphragme.. Cuivre. Sulfate de cuivre.	Le cuivre étant en repos ou en mouvement les effets sont les mêmes.	13,5	35.20
		48,5	17.18
		108,5	9.37
		On a laissé fonctionner le couple pendant 3 h., le vase exterieur plongeant dans un bocal plein d'eau servant de réfrigérant ; on a eu :	
		13,5	42.30
		48,5	18.45
		108,5	9.57

RECHERCHES SUR LES FORCES ÉLECTROMOTRICES ET SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE PROPRE A LES DÉTERMINER ;

PAR M. JULES REGNAULD,
DOCTEUR ÈS SCIENCES,
Agrégé de Physique à la Faculté de Médecine.

L'expérience démontre que les métaux d'un couple voltaïque isolé se constituent dans des états électriques opposés : l'un d'eux manifeste une tension positive, l'autre une tension négative. Ce phénomène traduit l'existence d'une force particulière découverte par Volta, par lui étudiée sous le nom de *force électromotrice*, et dont l'effet constant

est de produire et de maintenir ces tensions polaires. Au moment où le circuit est fermé, l'équilibre électrique tend à se rétablir, et se rétablirait instantanément si la force électromotrice ne continuait pas à agir. Mais cette force a la propriété de reproduire, dans un espace de temps inappréciable, toute l'électricité qui s'écoule à travers l'arc conducteur; ainsi s'établit et se perpétue le courant voltaïque. L'opinion de Volta, attribuant cette force au contact, a régné longtemps sans partage; mais depuis les premiers essais de Wollaston, la théorie chimique de la pile a fait de grands progrès et de nombreux adeptes. Les découvertes et les immenses travaux de M. Faraday en électrochimie ont surtout contribué à faire triompher la dernière explication des phénomènes voltaïques. Les principes posés par cet illustre physicien nous serviront de guide dans tout le cours de ces études.

Quelle que soit l'opinion que l'on se forme de la cause des phénomènes voltaïques, qu'on les attribue au contact ou bien, comme nous le pensons, qu'il faille placer la véritable origine du développement de l'électricité dans les affinités chimiques, on doit rendre hommage à la conception de Ohm, qui a donné la véritable expression de l'intensité d'un courant (1), en montrant comment interviennent dans cette valeur les éléments constitutifs de toute combinaison voltaïque, les forces électromotrices et les résistances. Ohm, en précisant les définitions de ces quantités par des aperçus qui sont aujourd'hui les bases de la théorie du voltaïsme, occupe un rang à part entre tous les savants qui ont dirigé leurs recherches vers le but important qu'il a le premier signalé. J'ai donné ailleurs (2) sur cette question un historique où l'on voit que toutes les méthodes proposées pour l'étude des forces électromo-

(1) *Théorie mathématique de la pile galvanique*, Berlin, in-8°, 1827; Id. *Jahrb. der Chemie und Physik*, 1831-1832.

(2) *Thèses de la Faculté des Sciences*; 1855.

trices, en y comprenant celle qui fait l'objet de ce travail, ont pour origine les principes posés par le professeur de Nuremberg, et n'en sont que de simples déductions.

Je me bornerai à rappeler que les procédés proposés jusqu'ici sont dus à Ohm et à Fechner, à MM. Poggendorff, Joule et Wheatsone. Toutes les méthodes employées par ces physiciens sont indirectes, et les valeurs des forces électromotrices se déduisent de la détermination numérique des intensités où elles sont implicitement comprises. De plus, elles nécessitent toutes la connaissance des résistances du circuit, et ce genre de mesure est sujet à quelques incertitudes.

Le moyen nouveau que je propose et que je désignerai sous le nom de *méthode d'opposition*, pour le distinguer des procédés antérieurement mis en usage, diffère surtout des précédents en ce que l'influence des résistances est absolument annulée et que les nombres cherchés s'obtiennent directement et sans passer par l'intermédiaire de la mesure des intensités ou des résistances. C'est ce que la description suivante et la discussion démontreront dans le cours de ce Mémoire.

Méthode d'opposition; principes sur lesquels elle se fonde.

Si l'on prend deux couples voltaïques formés par les mêmes éléments, mais différents par leurs dimensions, c'est-à-dire dans lesquels les surfaces métalliques n'ont pas la même étendue, dans lesquels les couches de liquide ne sont ni de même épaisseur, ni de même section, les intensités de ces couples varient de l'un à l'autre. Cependant, lorsque l'on fait communiquer ces deux couples de telle sorte que l'élément positif du premier soit uni à l'élément positif du second, que les métaux négatifs offrent une communication du même genre, il devient impossible de saisir le moindre courant dans le système.

Quand on établit des communications semblables entre deux couples de nature différente, c'est-à-dire résultant de la combinaison de métaux et de liquides divers, il y a production d'un courant. Ce courant, dont l'existence est mise en évidence par un rhéomètre quelconque, doit traverser l'ensemble des couples et des conducteurs, et par conséquent surmonter toutes les résistances qu'ils présentent au passage de l'électricité. Quant à sa direction, elle est toujours déterminée par celle du courant qui émane du couple doué de la force électromotrice prépondérante.

Dans la première expérience, toute manifestation d'électricité dynamique faisant défaut, quelle que soit l'intensité propre à chacun des couples mis en opposition, avec cette seule condition qu'il y ait identité des éléments chimiques en présence, l'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire est que les forces électromotrices développées par ces corps étant égales et de directions opposées, leurs effets s'annulent dans tout le circuit. Lorsque, au contraire, les couples diffèrent par leur nature, le courant affaibli marche dans le sens de la combinaison dont la force électromotrice est supérieure; il doit vaincre, comme nous l'avons dit, la somme des résistances, et la force sous l'influence de laquelle s'opère la circulation du fluide électrique est due à l'excès de la plus grande sur la plus petite.

Ces principes paraissent avoir été implicitement admis par M. Faraday (1), quand il a cherché dans plusieurs cas à juger par le galvanomètre simple quel est de deux couples opposés pôle à pôle celui dont la *force* est la plus grande; mais il ne les a jamais formulés nettement. Ce genre d'expérimentations ne conduit d'ailleurs à une méthode de comparaison que si l'on distingue avec soin les différentes valeurs qui servent à caractériser un courant; c'est ce que nous de-

(1) *Experimental researches*; passim.

vons faire, en nous appuyant sur la loi de Ohm, la plus simple et la plus féconde.

Que l'on prenne un couple dont l'intensité est $\frac{e}{r}$, et un deuxième dont l'intensité est $\frac{e'}{r'}$; e, e' étant les forces électromotrices, r et r' les résistances. Si l'on met ces couples en opposition en établissant des arcs métalliques entre les pôles de même nom, il y aura un courant développé.

Ce courant est engendré par la différence des forces électromotrices agissant l'une à l'encontre de l'autre, et il doit surmonter l'ensemble des résistances propres à chacun des couples assemblés; si donc on nomme i l'intensité de ce courant résultant, sa valeur exprimée en fonction des forces électromotrices et des résistances sera

$$i = \frac{e - e'}{r + r'}.$$

Si dans cette expression on suppose $e = e'$, l'intensité du courant est nulle, résultat rendu manifeste par la première expérience. Réciproquement, si l'opposition de deux couples annule le courant de chacun d'eux, on doit en conclure que $e = e'$, c'est-à-dire que les forces électromotrices sont égales, et cette conclusion est légitime sans que l'on ait à tenir compte des résistances particulières aux combinaisons assemblées pôle à pôle.

Ce raisonnement appliqué au cas de deux séries électro-dynamiques ou piles mises en opposition conserve toute sa valeur; il mène immédiatement à l'application que nous en avons faite, à mesurer les forces électromotrices en cherchant leur rapport quelconque à l'une d'entre elles prise pour unité. Nommons, en effet, n le nombre des couples, e la force électromotrice d'un des couples de la première série, R la somme de ses résistances; n', e', R$'$ les valeurs correspondantes de la deuxième pile; l'intensité I du cou-

rant après la fermeture du circuit sera exprimée par

$$I = \frac{ne - n'e'}{R + R'};$$

Comme dans le cas précédent, si I est nul, on a $ne = n'e'$; supposant de plus $n = 1$ et $e' = 1$, on voit que $e = n'$, ou, en d'autres termes, que la force électromotrice la plus grande est égale à n' fois celle que l'on a prise pour unité.

Au point de vue expérimental, on peut dire en résumé : Sur le trajet d'un circuit comprenant deux appareils voltaïques en opposition, que l'on place un galvanomètre doué d'une grande sensibilité : lorsque l'aiguille reste au zéro, on doit en conclure que les forces électromotrices se font équilibre, qu'elles sont égales. En second lieu, quand un couple voltaïque opposé à une série, exige deux, trois, quatre, etc., couples de cette série pour que l'aiguille demeure sans déviation, la force électromotrice du premier rhéomoteur équivaut à deux, trois ou quatre fois celle du deuxième système.

Ces propositions sont incontestables quand on admet un principe dont la théorie et l'expérience ont démontré la vérité; c'est que la force électromotrice d'un circuit croît proportionnellement au nombre de ses éléments voltaïques semblables disposés en série.

Quant à l'expression de l'intensité du courant obtenu après l'opposition de deux couples ou de deux séries, elle ne peut être soumise à aucune objection; car on y arrive également par l'hypothèse que les courants ne circulent pas quand les forces électromotrices sont égales, ou par la supposition qu'ils marchent simultanément en sens contraire dans le circuit commun. Dans la première hypothèse, on obtient, comme nous l'avons vu, très-simplement la valeur I; dans la deuxième, on parvient au même résultat en supposant que l'intensité de chaque couple ou de chaque série

est modifiée par des résistances dont l'ensemble est identique de part et d'autre; l'intensité I est alors égale à la différence des intensités des courants partiels que l'on imagine être coexistants. Le point de doctrine est donc complétement en dehors de la question, et les contestations qui pourraient s'élever à ce sujet ne sauraient attaquer les bases de la méthode que je propose.

Il reste maintenant, pour déduire des considérations précédentes un procédé expérimental, de faire choix d'une unité à laquelle on comparera les divers systèmes voltaïques. Le couple pris pour unité doit satisfaire à deux conditions importantes : 1° il doit être constant; 2° il doit posséder une force électromotrice assez faible pour que son rapport à celle des combinaisons hydro-électriques étudiées soit exprimé par une fraction très-petite.

L'unité qui m'a semblé préférable est le courant d'un couple thermo-électrique, bismuth et cuivre, pour une différence de 0 à + 100 degrés entre les soudures. En conséquence, j'ai fait usage d'une série thermo-électrique composée de 60 éléments, et j'ai pris toutes les précautions indiquées plus loin avec détail (page 469) pour que les soudures de rang pair et celles de rang impair demeurassent à des températures sensiblement fixes pendant la durée des déterminations.

Mais ces soixante unités sont insuffisantes pour mesurer la force électromotrice de la plupart des piles hydro-électriques; il fallait donc, à moins d'employer un nombre d'éléments qui rendît la méthode impraticable, recourir à des couples auxiliaires que l'on peut considérer comme des unités d'un ordre supérieur.

En conséquence, j'ai dû faire usage, concurremment avec cette série, d'un couple hydro-électrique constant aussi faible qu'il m'a été possible de le trouver. Il est construit d'après les mêmes idées que celui de Daniell; le zinc y plonge dans une solution saturée à + 14 degrés de sulfate

de zinc, le cuivre et le sulfate de cuivre y sont remplacés par le cadmium immergé dans le sulfate de cadmium.

Comme, d'après les principes mêmes de la méthode, le rôle de ces couples auxiliaires est tout à fait indépendant de leurs dimensions, celles-ci sont très-petites; de cette façon, on peut renouveler souvent les dissolutions salines.

J'ai placé quatre de ces couples sur un même support *s*, *fig.* 2, *Pl. II*, et rien n'est plus facile, d'après leur disposition, que de les faire communiquer les uns avec les autres, ou de ne faire fonctionner qu'un d'entre eux. Cet intermédiaire est indispensable et n'ajoute rien aux difficultés des expériences; mais son rapport à l'unité doit être déterminé avec une grande précision.

On a pu voir que le galvanomètre, dans le procédé que j'emploie, ne joue que le rôle d'un indicateur; les inconvénients qui résultent des variations légères de sa sensibilité, n'ont donc pas ici toute l'importance qu'on leur trouve quand il s'agit d'apprécier, au moyen de cet instrument, les intensités relatives de divers courants, comme cela a lieu quand on fait usage du galvanomètre, soit simple, soit différentiel. Cependant, puisque dans la méthode d'opposition il s'agit d'annuler un courant par des actions successives, et qu'avant de maintenir l'aiguille au zéro, on passe par des courants de plus en plus faibles, on doit employer un appareil assez délicat pour que sa sensibilité soit excessive par rapport aux forces dont on veut apprécier la grandeur. C'est pour cette raison que je me suis servi d'un galvanomètre à fil fin, dont le nombre des tours est de 2400; un des couples thermo-électriques donne une déviation de près de 20 degrés pour une différence de 0 à + 5 degrés entre les deux soudures.

En employant ce galvanomètre, j'ai reconnu qu'un courant hydro-électrique, zinc et cadmium, est équilibré par le courant thermo-électrique de 55 éléments, bismuth et cuivre, dont les soudures présentent les différences de

à + 100 degrés du thermomètre centigrade. Si donc, dans l'examen d'un couple voltaïque *c*, *fig.* 2, on est obligé d'employer deux ou un plus grand nombre d'éléments, cadmium et zinc, disposés en série, il faut faire concourir leur action avec celle de la pile thermo-électrique *p* maintenue à ses températures constantes.

Tout le système étant mis en opposition avec le couple à étudier, *fig.* 2, on ramène l'aiguille du galvanomètre *g* au zéro, en interposant dans le circuit mixte un nombre toujours croissant d'éléments, bismuth et cuivre. La valeur du couple rapportée à l'unité convenue est égale à autant de fois 55 qu'il y a de couples cadmium et zinc, mis en opposition, ce produit étant additionné avec les éléments thermo-électriques nécessaires pour obtenir l'équilibre.

La grande sensibilité du galvanomètre ne permet pas généralement de maintenir l'aiguille au zéro; mais cette difficulté n'est pas sérieuse, car, après avoir constaté le sens dans lequel marche le courant du couple que l'on examine, on arrive, par l'addition successive d'une unité, à voir rapidement diminuer la déviation, et enfin on atteint le zéro. Si l'aiguille le dépasse, on note le nombre de degrés correspondants à la déviation permanente et on cherche, par la diminution d'une unité thermo-électrique, de combien de degrés on est en deçà du zéro dans le sens inverse. La valeur approximative la plus exacte est évidemment celle qui correspond au nombre d'éléments indiquant la déviation la plus faible. Quand la valeur est comptée à partir du zéro, dans le sens du courant primitif, elle est trop faible, elle est trop grande si c'est le contraire qui a lieu; mais dans des études de ce genre et avec la délicatesse du galvanomètre, on peut considérer ces différences entre le nombre noté et le nombre réel comme de peu d'importance. Si les couples que l'on veut étudier étaient très-constants, si les différences qu'il s'agit de constater entre eux étaient très-petites, il serait facile d'arriver à un équilibre

parfait, en interposant dans le circuit un couple thermo-électrique auxiliaire que l'on ferait agir concurremment avec la série au moment où l'addition d'une unité produit un effet trop énergique. L'une des soudures de ce couple serait maintenue à zéro, et on élèverait la température de l'autre jusqu'à ce que l'aiguille demeurât sans déviation.

En admettant que la force électromotrice est, dans certaines limites, proportionnelle aux différences de température des soudures, chaque degré à partir du zéro entraîne l'addition d'un centième aux unités électromotrices. Je n'insiste pas sur ce perfectionnement que j'espère utiliser dans la suite, mais que je n'ai point encore eu l'occasion de mettre à profit, les études que j'ai faites portant sur des sujets où ce degré de précision n'était pas indispensable.

Enfin, pour terminer ce qui a trait à l'emploi de cette méthode, il importe de remarquer que lorsqu'on a déterminé avec exactitude un couple hydro-électrique d'un certain ordre, il est toujours facile de connaître la valeur d'un couple qui en diffère peu, soit en plus, soit en moins. Il suffit alors de mettre ces deux couples en opposition et de faire marcher le courant de la série thermo-électrique de façon que son action concoure avec celle du couple le plus faible. Quand on est parvenu à l'équilibre par l'addition successive de nouveaux termes, le nombre de ces éléments est la véritable solution, puisqu'il suffit de l'ajouter au couple ou de la soustraire de sa valeur pour savoir celle de la combinaison inconnue.

Choix du couple thermo-électrique comme unité, conditions auxquelles il doit satisfaire.

L'unité à laquelle j'ai comparé les diverses piles hydro-électriques est le courant produit par un couple bismuth et cuivre pour une différence de température de o degré à + 100 degrés entre les deux soudures.

Cet élément thermo-électrique présente, au point de vue

de sa construction, des avantages nombreux que l'élément bismuth et antimoine n'aurait jamais permis de réaliser. De plus, sa force électromotrice étant sensiblement inférieure à celle qui résulte de l'assemblage de ces derniers métaux, cette condition permet de multiplier les termes entre deux piles dont on veut apprécier les puissances relatives.

Je me suis préoccupé d'une question fort importante pour l'exécution de la pile thermo-électrique dont l'élément devait rester, pendant toute la durée de mes recherches, comme une sorte d'étalon invariable. Est-il nécessaire, indispensable, que les éléments soient parfaitement identiques entre eux sous le triple rapport de la composition chimique, de la constitution physique, de la forme? La nécessité d'employer des métaux aussi purs que les procédés chimiques peuvent les fournir est évidente. C'est le seul moyen d'arriver à avoir un terme de comparaison invariable.

La constitution physique des métaux exerce une influence notable sur leur pouvoir thermo-électrique. M. Magnus (1) a fait de nombreuses et intéressantes recherches sur les rapports qui peuvent exister entre la puissance thermo-électrique des métaux et leurs divers états de dureté. Il est bien entendu qu'il s'agit des métaux susceptibles d'être laminés ou tirés en fils. M. Magnus a reconnu ainsi un fait important : c'est que, dans l'association de deux mêmes métaux et pour une même différence de température, les rapports d'intensité des courants sont influencés par les différences de dureté. Cette action peut aller quelquefois jusqu'à un changement de direction du courant. Ce physicien a également constaté que, dans la plupart des métaux, la mollesse des fils métalliques augmente

(1) *Annales de Poggendorff*, 1851, n° 3; *Bibliothèque universelle*, décembre 1851, page 285.

l'intensité des courants thermo-électriques. Cette règle est toutefois soumise à un assez grand nombre d'exceptions. Ce qui reste incontestable, c'est l'influence exercée par l'état de dureté sur la thermo-électricité des métaux capables de subir le phénomène du recuit.

Pour obtenir des couples thermo-électriques autant que possible semblables sous ce rapport, j'ai toujours eu soin de donner aux fils de cuivre le plus grand degré de mollesse en les recuisant jusqu'à la température où leur superficie s'oxyde au contact de l'air et les faisant refroidir très-lentement. On conçoit qu'il est toujours facile de donner cette propriété à un fil de cuivre, tandis qu'il est impossible de juger approximativement sa dureté. Indépendamment de cette considération, il n'est pas sans intérêt de n'employer que des fils faciles à manier, susceptibles de subir des courbures nombreuses et dépourvus d'une élasticité qui, dans la forme que j'ai choisie pour ma série thermo-électrique, aurait été la cause infaillible de ruptures et de solutions de continuité.

Quant aux métaux cristallins, au bismuth en particulier, M. Franz (1) a prouvé que l'intensité des courants qu'il développe dans son contact avec un fil de cuivre diffère suivant que le rapprochement a lieu dans des points dont la position est différente par rapport aux axes de cristallisation. Le procédé employé pour construire chacun des éléments et le mode de soudure que j'ai adopté m'ont permis d'obtenir pour tous les couples une identité absolue dans les rapports des extrémités cuivre et bismuth mises en relation. J'ai été dédommagé de la difficulté que j'ai éprouvée à exécuter ces soudures par une égalité satisfaisante entre les couples. Ce résultat est contradictoire avec celui qui a été publié postérieurement à mon premier travail; j'aurai à revenir sur ce sujet lorsque j'aurai décrit la construction de tout

(1) *Poggendorff's Annalen*, 1851, n° 7, vol. LXXXIII, page 374; *Bibliothèque universelle*, décembre 1851, p. 297.

l'appareil et que je mentionnerai, d'après les expériences faites, les limites de la précision dont il est susceptible.

La forme et les dimensions des éléments thermo-électriques doivent aussi être prises en considération. Il est vrai que dans l'expression de leurs forces électromotrices ces conditions n'interviennent pas. Mais si l'on admet que des couples formés par deux métaux ont une force électromotrice égale, c'est à la condition que les soudures de chacun d'eux sont maintenues à la même température.

On peut se demander si, dans deux bains à température fixe, deux couples de dimensions différentes peuvent être considérés comme ayant leurs soudures également échauffées. Il est évident à priori que cela ne peut pas être; car, en poussant le raisonnement à l'extrême, on voit que dans un élément, bismuth et cuivre, cylindrique très-court et à grande section, l'écoulement d'une même quantité de chaleur fournie par une source quelconque sera beaucoup plus rapide que dans un cylindre très-allongé et à petite section. Il résulte de là que lorsque l'état d'équilibre sera obtenu, la différence absolue entre les températures des soudures chaudes et des soudures froides sera variable du premier couple au deuxième, et partant la force électromotrice ne sera pas la même pour deux couples plongés dans des bains semblables.

J'ai voulu savoir dans quelles limites cette influence pouvait être constatée, et j'ai construit des couples bismuth et cuivre, dans lesquels j'ai fait varier la section du barreau de bismuth de 3 à 12 millimètres environ, la longueur restant la même, et d'autres d'une section de 4 millimètres et dont la longueur était dans le rapport de 1 à 5. L'opposition 1 à 1 et 2 à 2 de ces couples, dont les deux soudures froides étaient plongées dans deux vases différents pleins de glace fondante et les soudures chaudes dans le même bain d'eau bouillante, m'a démontré que je n'avais pas encore atteint la limite à laquelle la différence des dimensions joue un rôle appréciable. Or, comme dans ces expériences pré-

liminaires j'ai beaucoup exagéré les différences de grandeur, afin de ne point négliger une donnée qui pouvait porter atteinte à la précision de mes résultats, tout en ne me croyant pas astreint à une identité absolue de dimension pour les divers couples, je m'en suis rapproché autant qu'il m'a été possible.

Description de la pile ou série thermo-électrique.

Les éléments sont formés, comme je l'ai dit, par la réunion du bismuth et du cuivre. La forme du barreau bismuth est indiquée dans la *fig.* 3; c'est un cylindre de ce métal, présentant en moyenne une section de 3 à 4 millimètres et une longueur de $174^{mm},6$. La nécessité de porter cette tige à des températures fixes a conduit à lui donner la forme d'un étrier, c'est-à-dire qu'à une distance égale de chacune des bases, le barreau a été courbé à angle droit dans le même plan. La somme des longueurs, à partir du point de courbure, est égale à la portion moyenne; elle est de $87^{mm},3$.

Il y avait grand intérêt à faire ces couples assez petits pour que les dimensions de la pile fussent aussi restreintes que possible. La fragilité du bismuth, l'importance que j'attache à avoir des soudures homogènes et résistantes, ont obligé à envelopper chaque barreau d'une couche de verre. Pour cela faire, on choisit des tubes de verre ayant sensiblement le même diamètre intérieur; puis on les remplit, par aspiration, de bismuth fondu. Avec quelques soins, on arrive à construire assez facilement ces tiges et à courber, au moyen de la lampe à alcool, les cylindres de métal engaîné, de façon à leur donner la forme voulue.

Nota. Le bismuth possède une propriété très-nuisible au succès de cette opération : il se dilate brusquement au moment de sa solidification; de là résulte le plus souvent la rupture des tubes qui le contiennent. Après quelques essais, j'ai obvié à cet accident en insufflant dans l'intérieur du tube, avant l'introduction du bismuth, un mélange pul-

vérulent de 20 parties de charbon végétal et de 1 partie de colophane. La faible couche de cette poudre qui reste adhérente au tube a pour effet, lorsqu'on fait pénétrer le métal fondu, de maintenir une couche d'air adhérente à la paroi du verre. Ce gaz, lors de la dilatation du métal, se comprime et supporte l'effort qui, s'il s'exerçait sur le tube de verre, le briserait infailliblement.

Le cuivre de l'élément thermo-électrique est un fil de 1 millimètre de section, ayant une longueur de 105 millimètres. Ce fil est recourbé en crochet à l'une de ses extrémités, de façon à présenter une petite branche de 1 centimètre de longueur, dont la direction est parallèle à celle de la grande branche; l'autre extrémité reçoit la forme d'un œillet circulaire, ayant un diamètre de 2 millimètres pour sa section intérieure. Afin d'éviter l'emploi d'un métal intermédiaire dans les soudures, pour donner à l'union du bismuth avec le cuivre le degré de solidité convenable et obtenir un rapport de même nature entre les deux métaux dans tous les éléments, on opère de la façon suivante: on commence par couper les tiges mixtes de bismuth et de verre à la longueur convenable, puis on décape, au moyen du papier à l'émeri, la courte branche du fil de cuivre. L'extrémité du tube de verre est chauffée à la lampe jusqu'à ce que le bismuth entre en fusion dans une longueur de 2 centimètres environ, alors on plonge rapidement dans ce métal le bout du fil de cuivre légèrement échauffé. On doit, jusqu'à ce que la solidification du bismuth soit opérée, maintenir les deux métaux dans un rapport convenable de position. L'expérience m'a démontré que cette espèce de soudure jouit de toutes les propriétés mentionnées plus haut.

Je ne dois pas omettre de parler d'une précaution indispensable dans la construction de la pile thermo-électrique appliquée à la mesure des forces électromotrices. J'ai reconnu que si les soudures de plusieurs couples plongés dans l'eau distillée ne sont pas isolées les unes des autres, le cou-

rant subit une déperdition notable d'intensité. En opposant 2 à 2, 5 à 5, 10 à 10 des séries d'éléments, les unes isolées, les autres mises en contact immédiat avec le bain, on observe une supériorité constante en faveur des couples isolés.

De cette remarque dérive la nécessité de supprimer toute communication des soudures entre elles par les liquides; le procédé qui m'a le mieux réussi est d'une application facile. On isole les soudures destinées à plonger dans la glace fondante, en les immergeant très-rapidement dans de la cire vierge fondue. Cette substance, en se solidifiant à leur surface, constitue un enduit très-mince, élastique et continu. Son inaltérabilité complète dans l'eau le rend bien supérieur aux meilleurs vernis résineux, qui finissent toujours par s'hydrater lorsque leur séjour au sein de ce liquide est très-prolongé, et qui alors cessent d'être imperméables.

On parvient, pour les soudures chaudes, à un bon résultat en les faisant plonger profondément dans un bain de cire vierge fondue, dont la disposition est décrite plus loin. Ici encore le choix de la matière n'est pas indifférent; car, à la température de 100 degrés, la liquidité de la cire est parfaite, tandis que les résines les plus fusibles ne sont qu'à l'état pâteux : elle est, à cette température, sans action sur les métaux de la pile, ce qui n'aurait pas lieu pour les huiles grasses, du moins dans les parties exposées au contact de l'air; de plus, la solidification de la cire après chaque expérience la met à l'abri des impuretés. Ces avantages ne doivent pas être négligés, quand il s'agit d'un appareil délicat, dont les moindres réparations peuvent entraîner à de grandes pertes de temps.

La portion de l'appareil destinée à assembler les éléments en série est en bois; elle se compose essentiellement de deux bandes plates horizontales (voyez la *Planche, fig.* 1), suffisamment épaisses pour présenter de la solidité, reliées entre elles par un montant de la même largeur et de la même épaisseur, et d'une longueur suffisante. La première bande

horizontale A, *fig.* 1, supporte à chacune de ses extrémités un des montants, qui est fixé, à angle droit, au moyen de vis; la seconde B, *fig.* 1, est disposée parallèlement à la première. Les montants verticaux présentent une échancrure supérieure propre à recevoir une règle bien dressée R, sur laquelle un curseur C se meut à frottement, en la parcourant d'une extrémité à l'autre. Les barreaux de bismuth reposent, par leur portion horizontale, sur la planchette inférieure; ils sont tous disposés parallèlement les uns aux autres et très-rapprochés. Les fils de cuivre forment une courbe à convexité extérieure, et toutes les extrémités libres viennent poser sur le milieu de la bande supérieure, qui est percée, à intervalles égaux, de trous dans lesquels s'engagent les vis de même diamètre que les œillets.

Pour assembler les éléments en série, il faut mettre en contact les œillets de chaque soudure consécutive, de façon à avoir une chaîne dans laquelle une soudure froide communique avec la soudure chaude voisine. Après avoir superposé les œillets dans cet ordre, on les fixe au moyen de vis, et on a ainsi deux bouts libres à chaque extrémité de la pile. La série thermo-électrique que j'emploie est composée de 60 éléments.

Le support est placé sur une sorte de tablette étroite T, *fig.* 3, le long de laquelle sont disposées les auges destinées à maintenir chacune des rangées de soudures aux températures constantes. L'auge A, *fig.* 3, destinée à recevoir la glace fondante ne présente rien de particulier, elle a la forme d'un prisme rectangulaire.

La deuxième auge A', *fig.* 3, offre une forme plus compliquée : elle se compose d'abord d'une cuve en cuivre rouge, étamée intérieurement; puis d'une seconde cuve prismatique *a* très-étroite, en cuivre mince étamé, qui plonge jusqu'à quelques centimètres du fond de la première.

La *fig.* 3 est une section perpendiculaire à l'axe de l'auge, elle montre la construction du système à deux com-

partiments. L'espace *e* est destiné à recevoir l'eau distillée, la cavité *a* est remplie par les soudures à échauffer et par la cire qui doit les isoler, tout en leur transmettant la température du bain d'eau bouillante. Pour éviter le contact imprévu des soudures voisines dans ce canal où elles se trouvent très-rapprochées, chacune d'elles s'engage dans un tube de verre ouvert à ses deux extrémités, qui permet à la cire de baigner les métaux, tout en conservant à ceux-ci des rapports de position invariables.

On maintient les soudures à zéro, en remplissant l'auge de glace fondante réduite en très-petits fragments; on a soin de renouveler de temps à autre la glace qui fond, en faisant écouler l'eau par le robinet R. Les soudures de cette rangée sont ainsi maintenues à la température de 0 degré.

Quant aux soudures échauffées, il y a quelques remarques à faire sur la température qu'elles atteignent. Le point d'ébullition de l'eau variant avec la pression de l'atmosphère, il y a d'abord lieu de noter que cette influence doit être prise en considération dans plusieurs circonstances. En second lieu, la nécessité d'isoler les soudures par une couche de cire fondue détermine encore un abaissement de température, car il y a sans cesse écoulement de chaleur vers les soudures à 0 degré, et le bain de cire emprunte du calorique non pas à un foyer, mais à une couche d'eau dont la température reste voisine de + 100 degrés. Il résulte de là que le bain de cire a toujours une température plus basse que celle de l'eau en ébullition, quelle que soit d'ailleurs celle de cette dernière.

La comparaison s'opère très-simplement, en notant la température indiquée simultanément par deux thermomètres marquant le dixième de degré centigrade. L'un est placé dans l'auge qui contient l'eau, l'autre est successivement plongé dans diverses parties de la cavité où se trouvent la cire et les soudures.

Voici le tableau qui résume quelques-unes de ces expériences, faites à des époques différentes :

Thermomètre plongé dans l'eau bouillante.	Thermomètre. Bain de cuivre.
+ 99°,0	+ 98°,50
+ 99°,0	+ 98°,50
+ 99°,0	+ 98°,50
+ 99°,9	+ 99°,40
+ 99°,1	+ 98°,60
+ 99°,8	+ 99°,30

On voit que la différence de température entre les deux auges reste constante, quelle que soit la température d'ébullition de l'eau ; que, dans l'appareil précédemment décrit, cette différence est d'un demi-degré. Si donc on suppose que l'ébullition de l'eau ait lieu sous la pression de $0^m,76$, c'est-à-dire à + 100 degrés, la valeur de chaque couple sera trop faible de 0,005, et l'évaluation directe d'un couple hydro-électrique devra être augmentée du produit de cette fraction par le nombre des couples déterminés expérimentalement.

Mais cette correction est insuffisante, car, à moins de compliquer beaucoup l'appareil et de ne déterminer l'ébullition de l'eau que sous la pression constante de $0^m,76$, la température à laquelle ce phénomène aura lieu varie avec la pression barométrique.

A Paris, les limites extrêmes du baromètre sont 719 et 781 millimètres ; sous ces pressions, l'eau bout à 98°,5 et 100°,8 : il peut donc y avoir une différence de 2°,3 entre les températures d'ébullition pour ce lieu. L'unité de force électromotrice étant celle d'un couple dont les soudures sont, l'une à 0 degré, l'autre à + 100 degrés, chaque différence de 1 degré en plus ou en moins altère la valeur de $\frac{1}{100}$, dans un sens ou dans le sens opposé.

Nota. Cette correction, dans la plupart des cas, n'a pas grand intérêt, puisqu'elle ne porte que sur les détermina-

tions directes, et que nous n'avons pas cru pouvoir répondre des quantités plus petites que l'unité. Mais comme dans certains cas elle cesse d'être négligeable, on peut toujours corriger les résultats en notant la température des thermomètres plongés dans la cire pendant le temps des déterminations. Au nombre des couples nécessaires pour amener l'équilibre par opposition, il faudra ajouter le produit de ce nombre par $\frac{n}{100}$, si l'on observe que la température de la cire est de n degrés inférieure à + 100 degrés. Ce produit devrait être retranché, si la température + 100 degrés était dépassée du même nombre de degrés.

Vérification de la pile thermo-électrique.

Après avoir décrit l'instrument que j'ai employé dans mes expériences, et avoir fait connaître les principes qui m'ont guidé dans sa construction, il me reste à exposer les moyens qui ont fixé le degré de précision des recherches basées sur son usage et la limite des erreurs dont il est susceptible. Cette vérification a été opérée : 1° par la comparaison des couples entre eux ; 2° par la comparaison de séries successives de ces couples à un élément hydro-électrique constant.

La méthode d'opposition fournit le moyen le plus simple d'opérer. Pour connaître la différence qui peut exister entre les éléments, j'ai opposé les couples 1 à 1, 2 à 2, en plaçant dans le circuit un galvanomètre très-sensible.

Les soudures étant maintenues à des températures de 0 degré et + 100 degrés, j'ai d'abord cherché si l'aiguille du galvanomètre se fixe à zéro. Si cela a lieu, le principe de l'opposition montre que les forces électromotrices sont égales dans chacun des couples. Avec un tel galvanomètre, l'immobilité de l'aiguille au zéro se réalise difficilement; on regarde l'équilibre comme bien établi, quand les oscillations de l'aiguille ne dépassent pas 1 ou 2 degrés à

partir du zéro. Si l'un des couples donne une déviation prépondérante, on mesure l'excès de sa force électromotrice au moyen d'un couple thermo-électrique auxiliaire, dont l'une des soudures est placée dans la glace fondante, tandis que l'autre plonge dans un bain d'eau dont la température est indiquée par un thermomètre marquant le dixième de degré. En supposant que l'on fasse l'opposition avec une différence de 0 à + 100 degrés, pour chaque excès de 1 degré que l'on constatera dans le couple additionnel, on pourra admettre une différence de $\frac{1}{100}$ entre les forces électromotrices des deux éléments que l'on compare. L'opposition, dans la majorité des cas, m'a fourni un état d'équilibre, qu'une différence de 0,5 de degré dans le couple auxiliaire suffit pour troubler, en établissant une supériorité permanente dans le sens du couple dont la marche concorde avec celle de l'élément additionnel. La plus grande différence que j'aie pu trouver ne s'est pas élevée à 1 degré; elle est donc moindre que 1 centième de la valeur prise pour unité.

A la suite de ma première communication, M. Gaugain a présenté des résultats tout à fait différents de ceux que j'énonce, en employant la méthode que j'ai proposée. En comparant deux à deux les éléments d'une batterie thermo-électrique de quatre-vingts couples de même modèle, il a reconnu que leurs forces électromotrices étaient généralement différentes, et il a constaté des différences qui s'élèvent, pour certains couples, à 12 ou 14 centièmes de la force électromotrice moyenne. Il considère, en conséquence, la valeur que j'ai choisie comme une unité vague qui ne permet pas d'établir une comparaison rigoureuse entre les résultats obtenus par des observateurs différents.

Cette appréciation s'applique probablement à sa pile thermo-électrique, si dans la construction de celle-ci aucune précaution n'a été prise pour s'assurer de la pureté des métaux, de l'homogénéité du bismuth, de l'état de recuit du cuivre. Mais ce qui a dû jouer le principal rôle dans les discor-

dances constatées par M. Gaugain, c'est qu'il a sans doute fait usage du mode de soudures ordinairement employé par les constructeurs, qui exclut la similitude de conditions offerte par celles que j'ai décrites. S'il a employé un métal intermédiaire pour donner une suffisante solidité à ses soudures, il a eu, comme M. V. Regnault (1) l'a démontré, une nouvelle source de dissemblances entre ses éléments. On ne pouvait espérer l'identité des couples qu'en tenant compte de toutes les conditions délicates sur lesquelles j'ai insisté un peu minutieusement.

Du reste, pour prévenir toute objection sur ce point, j'ai eu recours à un second procédé. Il consiste à équilibrer le couple hydro-électrique constant, cadmium et zinc, par 55 éléments thermo-électriques pris dans la série, en faisant entre eux un grand nombre de permutations qui m'a permis de trouver s'il y en a un seul qui soit en désaccord avec les autres d'une quantité imprévue. Pour passer en revue tous les couples, il suffit d'obtenir l'équilibre entre 55 à partir du premier, puis du second, du troisième, du quatrième, du cinquième, en comprenant un élément de la fin de la série jusqu'au soixantième. Quand les cinq derniers couples ont été examinés, on revient au premier; on comprend dans le système la pile entière, et on supprime cinq couples, en établissant des communications variées entre les intermédiaires. J'ai pu reconnaître en dernière analyse que lorsque les soudures sont maintenues depuis un temps suffisant à leurs températures fixes, 55 éléments quelconques de ma pile font équilibre à une des combinaisons hydro-électriques les plus constantes qui se puissent imaginer.

---

(1) *Bibliothèque universelle*. Août 1849, page 265.

Applications de la méthode d'opposition à quelques études sur les piles à deux liquides.

La méthode précédemment décrite, en permettant d'exécuter rapidement un grand nombre de déterminations, conduit à établir une échelle des forces électromotrices et à montrer sous quelles influences, dans les piles hydro-électriques, leurs valeurs subissent des accroissements ou des diminutions. Tel est le but que je me suis proposé d'atteindre en commençant ce travail; mais, avant d'aborder cette question, il importait de savoir si quelques détails de construction inhérents à la forme des piles ne sont pas capables d'influencer les nombres donnés par l'expérience. La plupart de ces études préliminaires ne sont pas nouvelles, je crois néanmoins pouvoir les publier comme applications d'un nouveau procédé et comme moyen de contrôle des résultats antérieurement obtenus par divers savants qui ont traité le même sujet.

Bien que l'on puisse, par la méthode d'opposition, examiner les piles à intensité variable et celles à courant constant, j'ai, dans ces premières recherches, préféré les combinaisons voltaïques de la seconde catégorie, afin de ne point introduire un élément de perturbations tel, qu'il fût difficile de trouver des résultats nets dans des expériences où les phénomènes accessoires rendent souvent bien obscur le sujet particulier que l'on veut élucider.

Parmi les diverses dispositions propres à donner des courants dont l'intensité reste la même pendant un temps prolongé, il n'en est pas dans lesquelles les conditions de stabilité se trouvent mieux réalisées que dans la pile de Daniell.

Le point capital de la constitution de la pile inventée par Daniell, c'est l'immersion du métal négatif (cuivre) dans une dissolution du même métal qui, sans cesse réduite par l'élément positif mis en liberté, prévient tout dégagement de gaz et régénère sans cesse le cuivre à la surface de l'élec-

trode. Cette condition essentielle une fois réalisée, on peut, comme l'a fait Daniell, substituer au sulfate de zinc diverses solutions chimiques, sans que pour cela la constance du courant soit altérée. C'est ainsi que l'on remplace le sulfate de zinc par le chlorure de sodium, qui ne réagit pas sur le zinc tant que le circuit n'est pas fermé, ou par l'acide sulfurique hydraté, comme cela a lieu dans la pratique des arts. Mais pour ce dernier cas on doit faire subir au zinc l'amalgamation, afin d'éviter l'action directe du sel hydrique sur le zinc; cette dernière amènerait une destruction de l'électrode positif par des phénomènes chimiques dont le travail serait sans effet utile pour le courant.

En me rapprochant autant que possible des conditions de la pile de Daniell dans quelques couples que j'ai étudiés, j'ai passé en revue les principales causes capables d'influencer les forces électromotrices. Je serais arrivé à construire une Table complète de ces forces, s'il m'eût été possible d'appliquer à tous les métaux et à un assez grand nombre de sels les expériences tentées sur quelques-uns d'entre eux. On comprend que la difficulté d'obtenir ces diverses substances à l'état de pureté rend la tâche longue; mais les travaux chimiques sur les corps simples métalliques, qui depuis un certain temps ont été repris avec tant de succès par MM. Deville et Bunsen, me font espérer de l'accomplir. Dans ces recherches sur les piles à deux liquides, j'examinerai successivement quelle est l'influence sur les forces électromotrices : 1° de l'état de dilution des sels; 2° des diaphragmes qui séparent les liquides; 3° de l'amalgamation du métal positif; 4° enfin, pour quelques cas particuliers, de la nature des sels dans lesquels plongent les électrodes et des métaux qui entrent dans la combinaison voltaïque.

Influence de la dilution des sels sur les forces électromotrices.

Lorsque l'on fait varier l'état de concentration des acides ou des dissolutions salines dans lesquelles plongent les électrodes d'un couple voltaïque, l'intensité du courant subit généralement des changements correspondants; ils s'expliquent par des modifications dans la conductibilité des couches liquides, puisque l'intensité du courant est fonction des résistances. Mais les expériences faites sur ce sujet délicat ne sont pas assez nombreuses pour qu'il soit inutile de rechercher si les tensions spécifiques des sources ne sont pas elles-mêmes altérées dans ces circonstances. Cette vérification est d'autant plus nécessaire que, si les masses salines différentes contenues dans un même volume de liquide réagissent sur la force électromotrice correspondante, il devient impossible de comparer entre elles des solutions de divers sels à même radical métallique, à moins d'y faire entrer des proportions de sels contenant 1 équivalent de chaque métal. Dans le cas où l'influence existe, mais est peu énergique, il faut déterminer à quel ordre elle appartient et entre quelles limites on doit en tenir compte, ou on peut la négliger.

Mes premières expériences portent sur la pile hydro-électrique zinc et cadmium.

Le zinc a été purifié par une série de quatre distillations et ne s'attaque que très-faiblement dans l'acide sulfurique étendu et privé d'air par l'ébullition (de la Rive).

Le cadmium m'a été donné par M. Favre, qui s'en est servi dans ses belles recherches thermochimiques. Les liqueurs normales dont j'ai fait varier l'état de dilution sont, d'une part, une dissolution de sulfate de zinc parfaitement pur opérée à + 14 degré dans l'eau distillée; à cet état, elle possède son maximum de conductibilité (Ed. Becquerel); d'autre part, une solution de sulfate de cadmium préparée

à la même température. Les deux liquides étaient séparés par un diaphragme de porcelaine dégourdie de $1^{mm},5$ d'épaisseur soigneusement expurgé pour chaque nouvelle expérience.

J'ai d'abord fait varier la quantité d'eau dans le sulfate de zinc, laissant le deuxième liquide constant dans sa composition. Voici les nombres donnés par sept expériences; les fractions de la première colonne indiquent le rapport du volume de la solution normale au volume total représenté par son mélange avec de l'eau distillée bouillie.

N° 1. Solut. de sulf. de zinc.	Solut. de sulf. de cadmium.	Valeurs.
Saturée à + 14°.	Saturée à + 14°.	55 unités.
» 1/2	Constante.	56 à 55 »
» 1/5	Constante.	55 à 54 »
» 1/10	Constante.	55 à 54 »
» 1/15	Constante.	55 »
» 1/20	Constante.	55 »
» 1/40	Constante.	55 »
» 1/100	Constante.	56 à 55 »

Viennent ensuite d'autres expériences relatives à la dilution, et faites sur d'autres sels des mêmes métaux. Je ne m'occuperai point ici des différences entre les nombres de la première série et ceux de la seconde.

N° 2. Solut. de chlor. de zinc.	Chlorure de cadmium.	Valeurs.
Saturée à + 12°.	Saturée à + 12°.	42 unités.
» 1/5	Constante.	42 »
» 1/10	Constante.	42 »
» 1/50	Constante.	42 à 41

Solut. d'azotate de zinc.	Azotate de cadmium.	Valeurs.
Saturée à + 11°.	Saturée à + 11°.	à 42 unités.
» 1/10	Constante.	43 à 42
» 1/40	Constante.	42 à 41

En faisant ces déterminations par différence avec le couple normal, j'ai constamment obtenu (55 — 13) = 42.

Les expériences suivantes ont trait au même sujet : le

zinc amalgamé dans des couples zinc et cadmium, puis zinc et cuivre, était immergé dans de l'acide sulfurique monohydraté étendu de diverses proportions d'eau; dans le résumé suivant, tout est identique au tableau (N° 1), sauf le liquide qui baigne le zinc amalgamé. L'acide normal est un mélange de 1 volume acide sulfurique monohydraté et 4 volumes eau distillée.

	Valeurs.	
1	59	unités.
1/2	58 à 59	»
1/4	60 à 59	»
1/50	59	»

En opposant un couple Daniell, sulfate de zinc et sulfate de cuivre, à un autre zinc amalgamé et acide sulfurique plus ou moins étendu, on a trouvé, en partant du mélange acide précédent :

	Diff. en fav. du couple à acide.
1	= 5
1/2	= 5
1/10	= 5

De ces quatre séries d'expériences portant sur des composés très-différents, il est permis de conclure que la concentration de la dissolution saline dans laquelle plonge le métal positif d'une pile à deux liquides constants peut varier dans des limites très-étendues depuis 1 jusqu'à $\frac{1}{100}$, sans que la force électromotrice de la combinaison voltaïque soit modifiée.

Dans les deux séries d'expériences suivantes, j'ai changé la concentration de la dissolution dans laquelle était immergé le métal négatif en laissant dans les opérations successives au second liquide sa composition initiale.

Dissolut. de sulfate de zinc.	Sulfate de cadmium.		Valeurs	
Saturée à + 14°.	Saturée à	14°.	55	unités.
Constante.	»	1/2	55	»
Constante.	»	1/10	55	»
Constante.	»	1/50	49	»
Constante.	»	1/100	42	»

J'ai opéré également sur la combinaison Daniell dans laquelle le sulfate de zinc restant constant, le sulfate de cuivre a varié de $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{50}$. On a mesuré par différence deux couples, l'un dont le zinc n'était pas amalgamé, l'autre dont le zinc était amalgamé et servait de terme de comparaison.

Couples de Daniell.		Valeurs.	Couples de Daniell.	Valeurs.	Diff.
Solut. saturées à	+ 14°.	175	Zinc amalgamé.	178	−3
» SO^4Zn sat., $\frac{SO^4Cu}{2}$ sat.	+ 14°.	175	Zinc amalgamé.	178	−3
» SO^4Zn sat., $\frac{SO^4Cu}{10}$ sat.	+ 14°.	174	Zinc amalgamé.	178	−4
» SO^4Zn sat., $\frac{SO^4Cu}{50}$ sat.	+ 14°.	172	Zinc amalgamé.	178	−6

L'influence du degré de concentration du sel dans lequel plonge le métal négatif est, comme on le voit, peu sensible. On atteint toutefois plus rapidement que dans le premier cas la limite à laquelle elle cesse d'être inappréciable. Mais s'il est démontré par ces expériences que l'on ne peut pas dépasser un certain degré de dilution sans porter atteinte aux forces que l'on se propose de mesurer, le résultat qu'il importait le plus de connaître n'en est pas moins rendu manifeste; c'est que, dans les recherches qui ont pour but d'étudier le rôle du composé négatif dans le sel, on peut se borner à saturer les deux solutions que l'on fait agir à une même température; à moins d'une disproportion énorme entre la solubilité des deux sels, l'état de dilution différent des composés mis en présence n'entraîne aucune erreur dans les valeurs obtenues.

Influence des diaphragmes poreux.

L'emploi des diaphragmes poreux dans les piles à deux liquides est une des conditions essentielles de leur construction. M. Becquerel en fit le premier l'application dans ses travaux d'électrochimie. Ces cloisons empêchent le mélange des liquides mis en présence, et préviennent les réactions locales qui s'établiraient au contact du métal positif et des matières dissoutes qui réagissent immédiatement sur lui. La diminution d'intensité par le fait des cloisons est évidente; car, en diminuant les sections des couches liquides du couple, elles augmentent dans le même rapport les résistances qu'il présente à la circulation de l'électricité. L'affaiblissement du courant d'une pile étant d'autant moindre que la perméabilité des diaphragmes est plus grande, on a essayé diverses substances pour connaître les avantages que l'on peut en tirer dans la pratique.

Dans les piles à deux liquides, le diaphragme n'a pas d'influence sur la force électromotrice, si toutefois sa nature exclut toute réaction chimique sur les liquides auxquels il donne accès.

M. Gaugain (1), en se servant de mon procédé, a démontré cette indépendance pour la pile de Daniell; j'ai obtenu les mêmes résultats sur la pile zinc-cadmium et sur le couple de Daniell, comme le prouvent les expériences suivantes faites avec des substances de nature variée:

Couple hydro-électrique. (Zinc-cadmium.)

Diaphragme.	Porcelaine dégourdie.	$^1/_5$ mm...	= 55 unités.
»	Bois de poirier...	$^1/_2$ mm...	= 55 »
»	Palissandre......	$^1/_2$ mm...	= 55 à 54
»	Ébène..........	$^1/_2$ mm...	= 55 »
»	Buis...........	$^1/_2$ mm...	= 55 à 54
»	Baudruche......	»	= 55 »

(1) *Comptes rendus des Séances de l'Académie*, 1854, 1er semestre, page 631.

Couple Daniell. (Sulfate zinc-sulfate cuivre.)

Diaphragme.	Porcelaine dégourdie.........		= 175 unités.
»	Poirier.........	$^1/_2{}^{mm}$...	= 175 »
»	Palissandre	$^1/_2{}^{mm}$...	= 176 à 175
»	Ebène..........	$^1/_2{}^{mm}$...	= 175 »
»	Buis	$^1/_2{}^{mm}$...	= 176 à 175
»	Baudruche......	»	= 175 »
»	Terre de pipe....	1^{mm}....	= 176 a 175
»	Terre de pipe....	$1^{mm}\ ^1/_2$..	= 176 à 175

Ainsi les matières les plus diverses peuvent être employées comme cloisons poreuses, la force électromotrice des couples établis sur le principe de Daniell n'est en rien modifiée.

Dans une première Note sur les forces électromotrices, j'ai fait remarquer que M. Wheatstone, dans son important travail sur les constantes des courants, cherchant le rapport du couple amalgame de zinc liquide, cuivre et sulfate de cuivre, à un élément thermo-électrique, bismuth et cuivre, les soudures étant maintenues à 0 et + 100 degrés, donne pour leurs forces électromotrices le quotient $\frac{1}{94,6}$, tandis que j'ai trouvé le rapport variable $\frac{1}{153}$. M. Gaugain (travail précité) a montré que dans l'élément construit d'après les indications de cet illustre physicien, la nature du diaphragme modifie tout à la fois la résistance et la force électromotrice dans des limites très-étendues. J'ai constaté des phénomènes du même ordre, en comparant par différence des éléments Wheatstone à diaphragme de diverse nature avec un couple de Daniell invariable :

Élément Wheatstone.		Élément Daniell.		Différence.
Porcel. dégourdie.	1^{mm}.	Porcel. dégourdie.	1^{mm}.	= + 3
Terre de pipe....	$1^{mm}\ ^1/_2$.	Porcel. dégourdie.	Id.	= − 26
Baudruche......	»	Porcel. dégourdie.	Id.	= − 44
Hêtre	$^1/_2{}^{mm}$.	Porcel. dégourdie.	Id.	= −103

J'ai remarqué, de plus, que l'élément employé par M. Wheatstone est loin d'être à courant constant, et que pendant le cours des déterminations la force électromotrice varie brusquement de 10 unités en plus ou en moins, ce qui rend l'équilibre très-difficile à maintenir.

Comme M. Gaugain, j'attribue les différentes valeurs de la force électromotrice, dans ce couple, au contact immédiat de l'amalgame de zinc avec la solution de sulfate de cuivre, et aux dépôts de cuivre métallique, parfaitement visibles à l'intérieur de la cellule poreuse. Ces accumulations de matière conductrice amènent des décharges entre des points très-multipliés de la surface où s'accomplit l'action chimique, et ne lui permettent pas d'atteindre une tension correspondante à celle qui existerait si le métal conservait ses propriétés initiales.

Pour juger par une épreuve décisive la valeur de cette supposition, j'ai placé les diverses cellules contenant l'amalgame pâteux dans une autre très-mince, faite de la substance même que j'examinais. Dans l'espace cylindrique annulaire compris entre les deux parois, j'ai versé une solution saturée de sulfate de zinc : aussitôt les couples ont repris une remarquable constance, et j'ai trouvé que, pour tous, on arrivait à rétablir une valeur invariable de 178 unités.

L'intermédiaire du sulfate de zinc et de la deuxième cloison ne peut pas augmenter l'action chimique qui donne naissance au courant; il reste donc établi que la diminution de la force électromotrice doit être attribuée à la cause ci-dessus énoncée.

Quant aux valeurs exprimées par les nombres + 3, — 26, — 44, — 103, elles s'interprètent naturellement par le degré plus ou moins grand d'écartement des fibres ou des molécules dans les diaphragmes employés. En faisant rentrer l'élément à amalgame pâteux dans les conditions du couple de Daniell, on a rendu aux nombres qui expriment

la force électromotrice des valeurs identiques, et par conséquent fait gagner aux couples munis de divers diaphragmes 29, 47, et enfin jusqu'à 106 unités.

Influence de l'amalgamation du métal positif.

Le zinc impur plongé dans l'acide sulfurique hydraté dégage une abondante quantité d'hydrogène; si donc on fait usage de ce métal dans une pile voltaïque à acide sulfurique étendu, cette action chimique s'effectue avant la fermeture du circuit, et il y a une dépense d'affinité sans profit pour la quantité d'électricité développée.

M. de la Rive (1) a prouvé que le zinc parfaitement pur perd la propriété de dégager, au moins à la température ordinaire, l'hydrogène de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Mais la purification complète du zinc, comme celle de la plupart des métaux, offre d'assez grandes difficultés, et pour que le phénomène se réalise, il est encore nécessaire d'employer de l'acide sulfurique pur, mélangé d'eau distillée privée d'air par l'ébullition. Tout intéressante que soit l'observation au point de vue scientifique, elle est restée sans utilité pratique. L'importance qu'il y avait pour les arts à donner au zinc impur les propriétés précieuses du métal purifié, ressort assez de l'application incessante que, dès l'origine, on a faite de ce métal à la construction des piles. Comme il arrive souvent, quand le génie de l'homme s'exerce avec continuité sur un sujet, une solution des plus élégantes a été trouvée : c'est à un physicien anglais, M. Kemp (2), que l'industrie et la science sont redevables de cette découverte. Quelque simple qu'elle puisse paraître, on ne doit pas moins la considérer comme un des perfectionnements les plus importants qu'ait subis l'appareil

(1) *Bibliothèque universelle*, 1830, page 391; *Quarterly Journal of Sciences*, 1831, page 388.

(2) *Jameson's Edinbourg Journal*; october 1828.

de Volta depuis son origine. Le but même a été dépassé, car on verra que non-seulement les phénomènes chimiques s'accomplissent avec le zinc amalgamé ainsi qu'avec le zinc pur, mais encore que pour une même masse de zinc, se substituant à l'hydrogène dans le groupe SO^4H, il y a une proportion plus grande d'électricité mise en jeu.

Les expériences suivantes traitent de l'influence de l'amalgamation, en général, sur les forces électromotrices et du rôle que joue la proportion de mercure associé au métal positif.

En mesurant directement un couple hydro-électrique zinc amalgamé et cadmium, j'ai trouvé pour sa valeur 58 unités, tandis qu'un couple à zinc pur fournit 55. Le même résultat a été obtenu en déterminant leur différence, qui est égale à 3.

Un couple Daniell à zinc amalgamé opposé à un élément du même genre à zinc pur, les dissolutions salines étant identiques de part et d'autre, m'a donné de 3 à 4 unités en faveur de la force électromotrice du couple à zinc amalgamé. Le tableau (p. 480) montre plusieurs expériences, qui ont fourni des résultats concordants avec ceux que je viens de citer; les déterminations sur les couples Wheatstone modifiés (cités à la p. 489), donnent aussi des phénomènes du même ordre.

Il faut conclure de ces observations, faites avec beaucoup de soin, que non-seulement l'amalgamation du zinc régularise les actions chimiques qui se passent à sa surface, mais de plus, ce qui semble paradoxal quand on songe que l'amalgame est une combinaison, que cette opération semble exalter l'affinité positive du zinc.

Davy (1) avait déjà montré que lorsque l'on forme un circuit avec du zinc ordinaire et du zinc amalgamé, et qu'on les plonge dans l'acide sulfurique étendu ou un autre liquide

---

(1) *Philosophical Transactions*, 1826, page 405.

actif, le premier devient positif par rapport au dernier ; le courant passe, à travers le liquide, du zinc amalgamé au zinc non préparé. M. Faraday (1) dit : « On aurait pu d'abord penser que le zinc amalgamé serait de beaucoup inférieur *en force* au zinc ordinaire, à cause d'un affaiblissement occasionné par le mercure répandu sur toute la surface ; mais il n'en est pas ainsi. Quand les courants électriques de deux couples platine et zinc furent opposés, avec cette seule différence que l'un des zincs était amalgamé l'autre ne l'étant pas, le courant du zinc amalgamé était beaucoup plus puissant, quoiqu'il n'y eût pas de gaz dégagé à sa surface et qu'il y en eût beaucoup sur l'autre lame. »

Davy (2) proposa une interprétation de son expérience; il dit : « Ce n'est pas une propriété inhérente ou spécifique de chaque métal qui lui donne son caractère électrique ; mais celui-ci dépend de l'état particulier du corps, d'une forme d'agrégation qui le dispose aux combinaisons chimiques. » M. Faraday (3), en rejetant cette théorie, s'exprime en ces termes : « La supériorité du zinc amalgamé n'est pas due à une telle cause, mais est une simple conséquence de l'état du fluide en contact avec lui ; car comme le zinc ordinaire agit seul et directement sur le liquide, tandis que celui qui est amalgamé ne le fait pas, le premier (par l'oxyde qu'il produit) neutralise rapidement l'acide en contact avec la surface, de telle sorte que le progrès de l'oxydation est retardé ; tandis qu'à la surface du zinc amalgamé, l'oxyde formé est instantanément enlevé par l'acide libre, et la surface métallique nette est toujours prête à agir avec toute son énergie sur l'eau. Telle est la véritable cause de sa supériorité. »

---

(1) *Experimental Researches in Electricity*, 1839, page 306, § 1004.
(2) Loco citato.
(3) Loco citato.

M. Becquerel (1), tout en considérant que les explications relatives à la prépondérance du zinc amalgamé sur le zinc impur sont insuffisantes, semble l'attribuer surtou aux actions locales qui se passent à la surface de ce dernier.

Mais cette manière de voir est peut-être plus spécieuse que vraie, car elle ne semble pas s'appliquer aux expériences que j'ai faites, dans lesquelles le zinc employé est pur et manifestement sans action sur le sel neutre qui le baigne.

Je proposerai de ces phénomènes une explication qui me paraît plus satisfaisante que celles qui ont été données jusqu'ici, elle trouve un appui dans les travaux remarquables de M. Joule et de M. Favre, relatifs aux phénomènes thermiques des courants voltaïques. Le fait de l'amalgamation du zinc comprend la dissolution du métal dans le mercure et son alliage avec ce dernier, qui doit être considéré comme une combinaison. Les affinités satisfaites pour obtenir celle-ci sont très-faibles, et tout porte à penser que, lors de l'amalgamation, elles s'accompagnent d'un dégagement de chaleur à peine sensible; le passage du zinc de l'état solide à l'état liquide représente au contraire une certaine somme de chaleur, absorbée au moment de l'amalgamation, et qui se retrouve comme chaleur de constitution dans le zinc amalgamé.

Or, au moment de la substitution du zinc solide dans le sulfate de zinc liquide, cette chaleur de liquéfaction est perdue pour l'intensité du courant. Au contraire, le zinc, liquéfié par le mercure, entre dans la molécule saline sans changement d'état, et, par conséquent, avec la somme de chaleur qui correspond à l'action chimique accomplie; il résulte de là que le zinc paraît s'être élevé dans l'ordre des affinités positives. Mais comme il y a déperdition d'une certaine quantité de chaleur pour la destruction de l'alliage,

(1) *Traité de l'Electricité*, 1854, tome I, page 221.

le phénomène que l'on observe n'est en réalité que la différence de deux actions marchant en sens inverse. On peut conclure des faits précédents que l'affinité du mercure pour le métal allié est d'un ordre tout à fait inférieur.

J'ai trouvé dans les recherches thermochimiques de M. Favre (1) les résultats d'expériences entreprises dans un tout autre but, et qui donnent à la précédente hypothèse un certain degré de probabilité. En effet, si elle est juste, la quantité de chaleur dégagée dans l'oxydation et la sulfatation du zinc *pur* solide doit être exprimée par un nombre plus faible que si l'on prend le zinc préalablement amalgamé.

Or voici ce que donnent les travaux de ce savant, dont l'habileté est bien connue.

Chaleur dégagée par l'oxydation d'un équivalent de zinc pur..............................	= 42451
Chal. dégagée par la sulfatat. de l'oxyde de zinc.	= 10455
Chaleur totale dégagée par 1 équivalent de zinc pur passant à l'état de sulfate..................	= 52906

Les nombres ci-dessus inscrits sont calculés (2) d'après des expériences qui prouvent qu'en moyenne 1 équivalent de zinc solide dans sa transformation en sulfate, et si l'on ne tient pas compte de la chaleur absorbée par l'hydrogène, auquel il se substitue, dégage 18444 unités de chaleur.

Mais dans sa deuxième série de recherches thermiques sur les courants hydro-électriques (3) M. Favre ayant fait usage de couples zinc amalgamé et platine platiné, a trouvé que la chaleur dégagée par la transformation de 1 équivalent

(1) *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires;* Paris, 1853; Thèses de la Faculté des Sciences, n° 173, 1853; *Comptes rendus des Séances de l'Académie,* décembre 1854.

(2) *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires,* pages 218 et 224.

(3) *Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences,* 1854, 2e semestre, page 1212.

de zinc en sulfate dissous est égale à 18796 unités. En partant de cette base, on trouve alors :

Chaleur dégagée par l'oxydation de 1 équivalent de zinc amalgamé..........................	= 42803
Chaleur dégagée par la sulfatation de l'oxyde....	= 10455
Chaleur totale dégagée par 1 équivalent de zinc amalgamé passant à l'état de sulfate..........	= 53258

La différence entre 53258 et 52906, c'est-à-dire 352 unités, est donc la quantité de chaleur devenue latente dans le zinc amalgamé, et qui se retrouve sous forme d'électricité dans l'excès de force électromotrice, quand on emploie cet alliage au lieu du métal pur dans un rhéomoteur.

En partant de ces principes, le sujet mérite une étude plus approfondie ; car le fait doit être général, et je me propose de chercher ultérieurement des relations du même genre entre différents métaux et leurs amalgames.

M. Wheatstone (1) a constaté que la proportion du métal positif contenu dans l'amalgame liquide ne paraît point affecter la force électromotrice de l'élément voltaïque dont il fait partie. J'ai vérifié entre des limites très-étendues, pour le zinc et le potassium, la vérité de cette observation ; je citerai à l'appui les essais faits sur un couple Wheatstone modifié.

malgame. Zinc liquide.. ılfate de zinc.........	1/20	Cuivre........... Sulfate de cuivre...	= 178 unités
malgame zinc. liquide.. ılfate de zinc.........	1/200	Cuivre........... Sulfate de cuivre...	= 178 »
malgame zinc. liquide.. ılfate de zinc.........	1/400	Cuivre........... Sulfate de cuivre...	= 177 à 178
malgame liq. Potassium. hlorure de sodium.....	1/150	Platine........... Chlorure de platine.	= 417 »
malgame liq. Potassium. hlorure de sodium.....	1/1500	Platine.......... Chlorure de platine.	= 415 à 416

(1) Loco citato.

Ces faits peuvent, je crois, être rapprochés de ceux que j'ai indiqués relativement à la dilution des sels. La distance plus ou moins grande des molécules, dans les composés ou les corps simples qui réagissent chimiquement, ne modifie pas sensiblement l'ordre de leurs affinités à partir de la liquéfaction; les forces électromotrices qui dépendent de ces dernières ne semblent pas être altérées par le fait de la dilution.

Influence des dissolutions salines et des métaux employés dans les couples hydro-électriques.

L'étude des rapports entre les forces électromotrices, les liquides et les métaux employés dans les couples voltaïques mériterait de grands développements. Mais, pour arriver à des conclusions générales, il eût fallu des nombres concordants que les travaux publiés ne fournissent pas encore et des expériences très-nombreuses que je n'ai point encore pu exécuter. Remettant donc à une époque plus éloignée toute tentative sur ce sujet, je me borne à présenter le tableau suivant, où se trouvent mentionnées les valeurs obtenues pour quelques métaux purs que j'ai eus à ma disposition :

Couple n° I. (Zinc-cadmium.)			Valeur.
Sulfate de zinc.....	Sulfate de cadmium..	=	55 unités.
Chlorure de zinc...	Chlorure de cadmium.	=	42 »
Bromure de zinc...	Bromure de cadmium..	=	42 »
Iodure de zinc....	Iodure de cadmium ..	=	45 »
Azotate de zinc...	Azotate de cadmium..	=	42 »

Couple n° II. (Zinc amalgamé-cadmium.)			Valeur.
Sulfate de zinc....	Sulfate de cadmium..	=	58 unités.
Ac. sulfur. monoh. $^1/_5$	Sulfate de cadmium..	=	59 »

Couple n° III. (Zinc-cobalt.)			Valeur.
Chlorure de zinc..	Chlorure de cobalt...	=	114 unités.
Azotate de zinc...	Azotate de cobalt....	=	94 »

Couple n° IV. (Zinc-nickel.)

			Valeur.
Sulfate de zinc...	Sulfate de nickel....	= 127	»
Chlorure de zinc.	Chlorure de nickel...	= 109	»
Azotate de zinc...	Azotate de nickel....	= 131	»

Couple n° V. (Zinc-cuivre.)

				Valeur.
a.	Sulfate de zinc.	Sulfate de cuivre.....	= 175	unités.
b.	Azotate de zinc.	Azotate de cuivre....	= 160	»
c.	Acétate de zinc.	Acétate de cuivre....	= 175	»
d.	Form^te de zinc.	Formiate de cuivre...	= 175	»
e.	Chlor. de zinc.	Chlorure de cuivre...	= 175	»
f.	Zinc amalgamé. Ac. sulf. monoh. 1 vol. / 10 vol. Eau.	Cuivre.............. Sulfate de cuivre.	= 179	»

N° VI. *Couple de Grove.*

Zinc amalgamé. Ac. sulf. monoh. 1 vol. / 10 vol. Eau.	Platine. Acide azot. 1 vol. / 5 vol. Eau.	= 310 unités

Couple n° VII. (Zinc-aluminium.)

Sulfate de zinc.... Sulfate d'alumine ... = 35 unités.

Différence entre deux couples.	Zn / $SO^4 Zn$ / Al / $3 SO^4, Al^2$	Cu / $SO^4 Cu$ / Cu / $SO^4 Cu$	= 36 à 35 unités.

Je ne rappellerai pas les valeurs que j'ai données antérieurement (1) et qui sont sans objet relativement aux observations que j'ai à présenter. En complétant ces séries de déterminations et en les étendant à tous les métaux, il sera peut-être permis de formuler quelques relations simples entre les affinités et les forces électromotrices qui semblent immédiatement en dépendre. Mais il faut, je crois, être très-sobre de déductions théoriques en présence de quelques nombres précités, car le tableau précédent montre combien est grande, dans certaines combinaisons voltaïques, l'in-

(1) *Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 1854.

fluence des composés salins qui réagissent sur les métaux. Si l'on admet que dans le couple n° V *a*, en faisant abstraction des réactions intermédiaires, dont les effets dynamiques s'annulent, l'action chimique exprimée par la différence entre l'affinité du zinc et celle du cuivre pour le groupe SO^4, détermine une force électromotrice représentée par 175, on doit croire qu'elle est la même dans le cas n° V *b*, et pourtant cette dernière équivaut à 160 unités seulement. Dans les séries zinc et cadmium, zinc et cobalt, etc., on voit apparaître des discordances non moins frappantes. Si les dissolutions employées eussent été impures, les dépôts opérés à la surface des lames positives suffiraient à l'explication; mais tout a été fait dans ces recherches pour éviter une telle cause d'erreur. Il faut alors convenir que dans plusieurs de ces couples les phénomènes chimiques ne sont pas aussi simples que ceux qui se passent dans celui de Daniell; et si, par exemple, on suppose qu'au lieu de la réduction complète du métal de la dissolution négative on a formation de composés plus basiques que le sel neutre et se déposant au pôle positif, tout s'explique facilement. Ce n'est donc pas par de simples raisonnements sur les actions chimiques qui se passent dans les couples, mais bien par des études analytiques sur les composés qui se produisent, que l'on pourra rattacher ces perturbations à des lois dans lesquelles on verra concorder à la fois les affinités, les forces électromotrices et les quantités de chaleur développées. La passivité, dont M. Faraday a donné une explication si simple et si ingénieuse, est la dernière limite des phénomènes anomaux dont nous nous bornons à indiquer le principe. D'après cela, il est probable que toutes les combinaisons voltaïques dans lesquelles ces réactions secondaires s'accomplissent ne peuvent pas donner des courants constants, et que celles dont l'intensité est invariable, comme le couple de Daniell, représentent fidèlement, par leurs forces électromotrices, la somme des affinités qui s'exercent.

J'ai comparé sous ce point de vue l'élément Daniell n° V *f* au couple de Grove n° VI, en considérant comme mesure des affinités les quantités de chaleur mises en jeu sous l'influence des réactions qui s'accomplissent dans l'un et dans l'autre. On trouve pour le premier élément que l'action chimique se réduit à la différence entre la chaleur dégagée par la sulfatation du zinc amalgamé et la chaleur absorbée par la réduction du sulfate de cuivre.

Voici le calcul d'après les nombres de M. Favre :

Oxydation du zinc pur	42451	(1)
Amalgamation. 18796 — 18444	352	
Oxydation du zinc amalgamé	42803	
Sulfatation de l'oxyde de zinc (2)	10455	
Chaleur dégagée par 1 équivalent de zinc amalgamé transformé en sulfate	53258	(A)
Oxydation du cuivre	21885	(3)
Sulfatation de l'oxyde	7720	(4)
Somme de la chaleur dégagée dans la combinaison ou absorbée dans la réduction	29605	(B)

Pour 1 équivalent de zinc dissous dans la pile de Daniell, la chaleur dégagée est donc égale à la différence des nombres (A), (B), c'est-à-dire à

$$53258 - 29605 = 23653.$$

Dans le couple de Grove, il y a d'abord à considérer comme cause de dégagement de chaleur la sulfatation du zinc amalgamé, et comme cause d'absorption, la transformation par l'hydrogène mis en liberté de AzO^5 en $AzO^2 + O^3$, ou en $AzO^3 + O^2$.

(1) Mémoire cité, page 218.
(2) Mémoire cité, page 224.
(3) Mémoire cité, page 218.
(4) Mémoire cité, page 224.

Az O^5 transformé en Az $O^2 + O^3$	=	— 20655
Az O^5 transformé en Az $O^3 + O^2$	=	— 27 269
Pour 1 équivalent d'oxygène on a, dans le 1er cas.		— 6 885
Pour 1 équivalent d'oxygène on a, dans le 2e cas..		— 13 634

Ces deux réactions paraissent s'accomplir dans le couple de Grove ; comme il est difficile de dire laquelle des deux est prédominante, nous croyons que la chaleur absorbée est comprise entre les deux valeurs : trop faible dans le premier cas, trop forte dans le deuxième. On a donc pour la chaleur mise en jeu dans le couple un nombre compris entre

$$53\,258 - 6\,885 = 46\,373$$

et

$$53\,258 - 13\,634 = 39\,624.$$

Le rapport entre les chaleurs dégagées dans le couple de Grove et celui de Daniell est donc compris entre

$$\frac{46\,373}{23\,653} = 1,961$$

et

$$\frac{39\,623}{23\,643} = 1,675.$$

Le rapport des forces électromotrices n° VI et n° V *f* est $\frac{310}{179} = 1,731$; il est donc bien celui qui correspond à la somme des affinités exercées.

Mais pour que cette sorte de relations fût à l'abri de toute contestation, il aurait été nécessaire d'opérer sur des métaux dont la chaleur d'oxydation n'a point encore été déterminée. Aussitôt que j'aurai à ma disposition le thermomètre à calories de MM. Favre et Silbermann, je chercherai à donner à ces idées encore hypothétiques le contrôle de l'expérience.

PRODUCTION ARTIFICIELLE DE L'ESSENCE DE MOUTARDE;

PAR M. MARCELLIN BERTHELOT ET S. DE LUCA.

L'essence de moutarde a été depuis trente ans l'objet de travaux nombreux et importants : la composition remarquable de cette essence formée de carbone, d'hydrogène, de soufre et d'azote; la variété des composés auxquels elle donne naissance; sa formation et celle d'une essence analogue, l'essence d'ail, au moyen d'un grand nombre de crucifères; son action physiologique enfin, toutes ces propriétés ont contribué à attirer l'attention et les recherches des chimistes.

Sans rappeler ici les expériences relatives à la préparation de l'essence de moutarde et aux curieuses conditions dans lesquelles elle prend naissance (1); sans parler davantage soit des composés divers, pour la plupart alcalins, qui en dérivent (2), soit des essences analogues ou identiques extraites de divers végétaux (3); il suffira de dire que MM. Dumas et Pelouze ont fait en 1833 l'analyse de l'essence de moutarde et déterminé sa densité de vapeur et ses principales propriétés (4). C'est à ces savants que l'on doit la découverte de la thiosinnamine, ce beau corps cristallisé, produit par l'action de l'ammoniaque sur l'essence de moutarde et si propre à caractériser par sa formation la présence de cette essence dans les mélanges qui peuvent la renfermer.

Depuis, de nouvelles études sur la constitution de l'es-

(1) MM. Thibierge, Boutron et Robiquet, Fauré, Guibourt, Simon, Bussy, Boutron et Fremy, Wittstock, Aschoff, Hesse, Winckler, Lepage, Hoffmann, etc.

(2) MM. Lœwig et Weidmann, Will, Simon, Hornemann, Robiquet et Bussy, Wöhler et Frerichs, Hinterberger, Zinin, etc.

(3) MM. Einhoff, Hubatka, Reybaud, Bucholz, Pless, Hlasiwetz, Henry et Garot, Babo et Hirschbrunn, etc.

(4) *Annales de Physique et de Chimie*, 2e série, tome LIII, 181.

sence de moutarde ont été exécutées par MM. Lœwig et Weidmann, Will, Wertheim, Gerhardt, etc. Ces travaux, ceux de M. Wertheim surtout, ont jeté le jour le plus vif sur la nature intime de cette substance.

En effet, M. Wertheim a montré que l'essence de moutarde, $C^8H^6AzS^2$, pouvait être regardée comme une combinaison d'essence d'ail, C^6H^5S, et d'acide sulfocyanhydrique :

$$C^8H^6AzS^2 = C^6H^5S,\ C^2AzS.$$

Il a établi cette constitution et rattaché entre elles l'essence d'ail et l'essence de moutarde par de remarquables expériences d'analyse et de synthèse.

Les données qui précèdent nous ont servi de base pour obtenir l'essence de moutarde sans faire intervenir aucun principe analogue extrait des crucifères, c'est-à-dire en prenant la glycérine pour point de départ. Nous avons été conduits à ce résultat en poursuivant l'étude du propylène iodé, composé auquel donne naissance la glycérine traitée par l'iodure de phosphore, comme nous l'avons montré dans un Mémoire présenté à l'Académie des Sciences et inséré dans ce recueil.

En effet, la formule de l'essence d'ail, C^6H^5S, ne diffère de celle du propylène iodé, C^6H^5I, que par la substitution du soufre à l'iode. Il suffit donc, d'après ces formules, d'opérer cette substitution, puis de combiner le produit avec l'acide sulfocyanhydrique pour obtenir l'essence de moutarde.

Nous avons réalisé dans une seule opération cette double réaction, en traitant le propylène iodé par le sulfocyanure de potassium :

$$C^6H^5I + C^2AzKS^2 = C^8H^5AzS^2 + KI.$$

La réaction s'exécute à 100 degrés dans des matras fermés à la lampe. On emploie les deux substances à peu près en proportions atomiques, avec addition d'un peu d'eau. Au

bout de quelques heures la décomposition est complète; on ouvre les matras, on y verse de l'eau, et l'on obtient une huile jaunâtre qui surnage une solution aqueuse concentrée d'iodure de potassium. On isole cette huile au moyen d'un entonnoir à robinet, puis on la distille. Elle entre en ébullition un peu au-dessus de 100 degrés, puis la température s'élève peu à peu; la majeure partie distille vers 150 degrés.

Le produit le plus volatil paraît renfermer un peu d'essence d'ail, résultat de quelque réaction secondaire. Mais le produit principal, celui qui distille vers 150 degrés, présente les propriétés connues de l'essence de moutarde : il exerce la même action sur les yeux et sur la peau.

$0^{gr},215$ ont fourni 0,506 de sulfate de baryte.

Ce qui fait sur 100 parties S = 32,3.

La formule exige S = 32,3.

Le dosage du carbone a donné des nombres un peu faibles.

Traité par l'ammoniaque, ce liquide se dissout lentement et fournit de la thiosinnamine de la même manière que l'essence de moutarde naturelle :

$$C^8H^5AzS^2 + AzH^3 = C^8H^8Az^2S^2.$$

La thiosinnamine ainsi préparée renferme :

C	40,9
H	7,0
Az	23,0
S	28,0

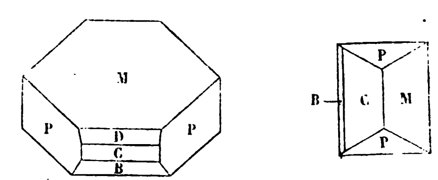
La formule $C^8H^8Az^2S^2$ exige :

C	41,4
H	6,9
Az	24,1
S	27,6

Cette thiosinnamine ne présente pas seulement la composition et les propriétés générales de la thiosinnamine obtenue avec l'essence naturelle; mais encore la forme cristalline de ces deux substances est tout à fait identique.

La thiosinnamine cristallise en prismes rhomboïdaux obliques dont la base est souvent très-développée. On observe une modification tangente sur l'arête obtuse des faces rhomboïdales et plusieurs plans disposés parallèlement à la diagonale de la base qui joint les arêtes aiguës du prisme rhomboïdal.

Ces cristaux se présentent sous deux apparences distinctes dont l'une simule à première vue la symétrie d'un prisme droit à base rhombe.



Les faces M sont souvent dépolies, tandis que les faces P sont extrêmement brillantes. La modification tangente D est terne et peu développée. Les superpositions de lamelles sont assez fréquentes, ce qui apporte quelque entrave à la détermination précise des angles. Enfin les cristaux de thiosinnamine sont parfois hémitropes et s'associent parallèlement à la face B.

Voici les symboles qui représentent ces cristaux :

axes $a : b : c = 1 : 0,886 : 0,939$.

angle $o = 53°,26'$;

$P = a : b : \infty\, c$;

$M = \infty\, a : \infty\, b : c$;

$D = a : \infty\, b : \infty\, c$;

$B = a : \infty\, b : c$;

$C = a : \infty\, b : 2c$.

Mèsures :

(*n*) Thiosinnanine préparée avec l'essence naturelle.

(*a*) Thiosinnamine préparée avec l'essence artificielle.

(*m*) Angles adoptés.

(*c*) Angles calculés.

	(n)	(a)	(m)	(c)
PP =	95°,27′	95,43	95,35	»
PM = PM =	116,14	116,09	116,11	»
MB =	59,42	59,40	59,41	»
PB = PB =	107,06	»	»	107,03
PD =	137,02 environ	»	»	137,47
MD =	127,18	126,56	»	126,34
PC = PC =	129,42	129,18	»	129,05
MC =	95,08	95,05	»	94,30

L'identité de la thiosinnamine, quelle qu'en soit l'origine, est le plus sûr garant de l'identité de l'essence de moutarde artificielle avec l'essence naturelle.

En faisant cristalliser dans l'eau la thiosinnamine préparée avec l'essence naturelle, nous avons observé quelques phénomènes de sursaturation qui méritent d'être notés. Si l'on dissout cette substance dans l'eau bouillante, la dissolution ne cristallise que rarement par refroidissement; on peut la conserver dans des capsules exposées à l'air libre sans qu'elle dépose des cristaux; mais si on l'agite vivement avec une baguette, la liqueur se prend en masse. Bien plus, si on fond la thiosinnamine sous un peu d'eau, la substance refroidie forme, sous l'eau, une couche visqueuse qui conserve très-longtemps l'état liquide; l'agitation la solidifie immédiatement. Ces phénomènes sont assez marqués pour entraver la cristallisation régulière de la thiosinnamine; aussi est-il bon d'introduire dans la liqueur tiède une baguette de verre chargée de cristaux déjà formés; ces cristaux doivent être disposés à la surface supérieure de la dissolution, et même un peu au-dessus.

L'essence de moutarde peut être obtenue non-seulement au moyen du sulfocyanure de potassium, mais, mieux encore, au moyen du sulfocyanure d'argent. Si l'on introduit dans un tube du sulfocyanure d'argent et du propylène iodé, ces deux substances, même à froid, ne tardent pas à réa-

gir : le propylène iodé disparaît, et est remplacé par de l'essence de moutarde; il se forme en même temps de l'iodure d'argent. Si l'on opère à 100 degrés, du sulfure d'argent prend naissance simultanément.

D'après les observations qui précèdent, le propylène iodé, dérivé de la glycérine, peut donner naissance à l'essence de moutarde : une telle origine rattache de la manière la plus directe cette essence, ainsi que l'essence d'ail, aux séries générales de la chimie organique. Elle montre en effet que l'essence d'ail peut se déduire du propylène, C^6H^6, l'un des carbures correspondant aux alcools; l'essence d'ail, c'est du propylène sulfuré, c'est-à-dire dans lequel 1 équivalent d'hydrogène a été substitué par 1 équivalent de soufre; quant à l'essence de moutarde, c'est du sulfocyanure de sulfopropylène.

Ce résultat généralisé permettra sans doute d'obtenir des résultats semblables avec les carbures homologues du propylène, avec le gaz oléfiant notamment. Nous avons l'intention de faire quelques essais dans cette direction.

Qu'il nous soit permis d'ajouter quelques remarques sur les relations que notre expérience établit entre la glycérine et l'essence de moutarde : il en résulte que cette essence peut être formée au moyen des substances grasses neutres, si abondantes dans les végétaux et notamment dans les crucifères, rapprochement qui permettra peut-être de jeter quelque jour sur l'origine de cette essence naturelle.

Les expériences qui précèdent ont été commencées au mois de mai 1854, presque aussitôt après la découverte du propylène iodé, dont elles étaient la suite immédiate, et communiquées à M. Balard avant le mois de décembre 1854. Depuis lors, un grand nombre de savants, tant français qu'étrangers, en ont eu connaissance; mais leur publication a été retardée jusqu'à ce jour par ce long intervalle qui sépare la première vue d'une vérité scientifique de sa

démonstration rigoureuse. Le même motif nous empêche de publier dès à présent les résultats déjà nombreux d'expériences poursuivies depuis le mois d'avril 1854 sur les réactions qu'exerce le propylène iodé vis-à-vis des sels, des alcalis et de diverses autres substances.

Si nous donnons ici de tels détails, c'est que nous avons appris depuis la publication du présent Mémoire que M. Zinin, entrant dans la même voie, avait déjà fait sur les mêmes réactions du propylène iodé quelques communications à l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg. La science ne saurait que gagner à un pareil concours; mais nous ne pensons pas que ces communications nous enlèvent le droit de continuer des études que nous avons ouvertes et dont nous avions déclaré nous réserver la suite. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 16 octobre 1854, tome XXXIX, page 746.)

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur les produits de la distillation sèche des matières animales; par M. Anderson (1).

Il résulte des expériences de M. Anderson que l'huile de Dippel renferme trois séries de bases volatiles : la première est formée par les bases ammoniacales homologues à la méthyliaque, la seconde renferme

la pyridine............	$C^{10}H^5Az$,
la picoline............	$C^{12}H^7Az$,
et la lutidine...........	$C^{14}H^9Az$,

et la troisième comprend des alcaloïdes dont l'étude n'est pas encore terminée.

L'aniline, accompagnée peut-être de quelques autres

(1) *Philosophical Magazine*, 4e série, tome IX, pages 145 et 214.

bases appartenant à la même série, existe également dans les produits de distillation des matières animales. Il est remarquable de voir que cette série de l'aniline est parallèle à la série à laquelle appartient la picoline et que les termes de ces deux séries sont isomériques entre eux; ainsi l'aniline est isomérique avec la picoline, la toluidine avec la lutidine. Cette dernière base bout à 152 degrés. Pour découvrir dans l'huile de Dippel une base plus élevée dans la série, on a examiné avec attention la partie qui passe à la distillation entre 171 et 174 degrés. Pour en séparer l'aniline, on a traité le tout par l'acide nitrique concentré. Une réaction très-violente s'est manifestée; l'aniline a été détruite et la liqueur s'est colorée en rouge; étendue d'eau, elle s'est troublée et a laissé déposer une huile rougeâtre possédant toutes les propriétés de la nitrobenzine. La liqueur acide séparée de cette huile a été soumise à l'ébullition pendant quelque temps, puis saturée par la potasse et distillée. On a obtenu dans le récipient une base qui formait au-dessus de l'eau une couche oléagineuse. Par la distillation fractionnée on a obtenu un produit passant entre 178 et 180 degrés, et formant une base nouvelle qui a été désignée sous le nom de *collidine*.

La collidine forme un liquide incolore, qui ne se colore pas lorsqu'on la conserve même dans des flacons qui n'en soient pas parfaitement remplis. Son odeur est fortement aromatique, sa densité est de 0,921 et son point d'ébullition est situé à 179 degrés. Elle fait paraître des vapeurs blanches autour d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique. Elle est insoluble dans l'eau, dont elle dissout une petite quantité; la potasse caustique la déshydrate de nouveau. L'alcool, l'éther, les huiles fixes et volatiles la dissolvent facilement, ainsi que les acides qu'elle est cependant incapable de neutraliser. Elle précipite les sels d'alumine, de chrome, de zinc, de sesquioxyde de fer et d'oxydule de mercure ainsi que le nitrate de plomb; mais elle ne décom-

pose ni l'acétate de plomb ni les sels de baryte, de chaux, de magnésie, de manganèse et de nickel.

La composition de la collidine est représentée par la formule

$$C^{16} H^{11} Az.$$

Elle est par conséquent isomérique avec une base de la série de l'aniline, la xylidine.

Les sels de collidine sont presque tous solubles, incristallisables et déliquescents. Ils se dissolvent dans l'alcool, mais pas dans l'éther. Le chlorhydrate de collidine forme avec le sublimé un précipité blanc qui se dissout dans l'alcool bouillant et cristallise par le refroidissement en aiguilles. Une solution concentrée de chlorhydrate de collidine et de chlorure de platine laisse déposer des prismes ou des aiguilles orangées d'un sel double renfermant

$$C^{16} H^{11} Az,\ H Cl + Pt Cl^{2}.$$

Dans le but de déterminer la constitution de la pyridine, de la picoline et de la collidine, on a examiné l'action de l'iodure d'éthyle sur ces bases.

Lorsqu'on introduit dans un tube fermé un mélange de 1 volume de picoline et 2 volumes d'iodure d'éthyle, et qu'on le plonge pendant une demi-minute seulement dans de l'eau bouillante, il se manifeste une réaction très-vive; la liqueur se trouble et se sépare en deux couches: la supérieure, qui a l'apparence d'une huile épaisse, se prend par le refroidissement en une masse cristalline; d'un autre côté, il se forme de beaux cristaux dans la couche inférieure principalement formée d'iodure d'éthyle. Cette réaction, qui se termine en dix minutes lorsqu'on a soin de chauffer, s'accomplit aussi à la température ordinaire, mais ne s'achève dans ces conditions qu'au bout de plusieurs jours. Les cristaux séparés du liquide ont été dissous dans une petite quantité d'un mélange bouillant d'alcool et d'éther, qui les laisse déposer, par le refroidissement, sous la forme

de tables d'un blanc d'argent. Ils constituent l'iodhydrate d'éthylpicoline

$$C^{16} H^{11} Az, HI.$$

Ce sel se dissout facilement dans l'alcool et dans l'eau; au-dessous de 100 degrés il fond en un liquide oléagineux; la potasse ne le décompose pas, mais lorsqu'on ajoute un grand excès d'alcali à sa solution aqueuse, l'iodure se sépare sous la forme d'une huile épaisse qui se solidifie peu à peu. L'oxyde d'argent décompose la solution aqueuse d'iodure d'éthylpicoline avec formation d'iodure d'argent et d'une base très-soluble et très-caustique présentant toutes les propriétés d'une base ammoniée. Lorsqu'on fait bouillir la solution de cette substance, elle se colore en rouge foncé et développe l'odeur d'une base volatile. Elle se décompose plus rapidement, lorsqu'on la fait bouillir avec la potasse caustique, et dégage, dans cette circonstance, de l'éthylamine.

Le chlorhydrate d'éthylpicoline forme avec le chlorure de platine et le chlorure d'or deux sels doubles :

$$C^{16} A^{12} Az Cl, Pt Cl^{2} \quad \text{et} \quad C^{16} A^{12} Az Cl, Au Cl^{3}.$$

La pyridine se comporte avec l'iodure d'éthyle comme la picoline, et donne un iodhydrate d'éthylpyridine

$$C^{14} H^{10} Az I,$$

qui cristallise en tables brillantes, solubles dans l'eau et un peu déliquescentes. Le chlorhydrate d'éthylpyridine forme avec le chlorure de platine un sel double cristallisant en tables rhomboïdales d'un rouge grenat et renfermant

$$C^{14} H^{10} Az Cl, Pt Cl^{2}.$$

La collidine se combine comme les bases précédentes avec l'iodure d'éthyle et donne de l'iodhydrate d'éthylcollidine. Le chlorhydrate de cette base forme avec le chlorure de platine un sel double, $C^{20} H^{16} Az Cl, Pt Cl^{2}$.

Il résulte de ces expériences concernant l'action de l'iodure d'éthyle sur la picoline, la pyridine et la collidine,

que ces alcaloïdes se comportent comme des bases nitriles : en effet, un seul atome d'éthyle, en s'ajoutant à leurs éléments, les transforme en des substances fixes jouant le rôle de bases ammoniées.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Sur la nature des actions répulsives que les pôles d'un aimant exercent sur les corps diamagnétiques (1).

L'expérience remarquable de M. Reich sur les répulsions diamagnétiques a conduit, comme on sait, un certain nombre de physiciens à admettre qu'il se développe une polarité dans les corps diamagnétiques comme dans les corps magnétiques, lorsqu'ils sont placés au voisinage d'un aimant, et que le développement de cette polarité est la condition nécessaire de la répulsion qui s'observe dans ce cas. Cette opinion a été fort contestée, et il faut reconnaître que la plupart des arguments qu'on a cru pouvoir ajouter à l'argument tiré des expériences de M. Reich n'ont pas une grande valeur démonstrative. Dans la dernière réunion de l'*Association britannique pour l'avancement des sciences,* M. Tyndall a fait connaître quelques expériences intéressantes sur ce sujet, et plus tard il les a décrites de nouveau, avec quelques modifications, dans une leçon à l'*Institution royale de Londres*.

La première expérience a pour objet de montrer que, sous l'influence du magnétisme ou de l'électricité, un barreau diamagnétique prend des propriétés exactement opposées à celles d'un barreau magnétique. Un barreau de bis-

(1) Extrait d'une leçon faite par M. Tyndall à l'Institution royale de Londres, le 26 janvier 1855.

muth *ab*, *fig.* 1, d'environ 15 centimètres de longueur sur

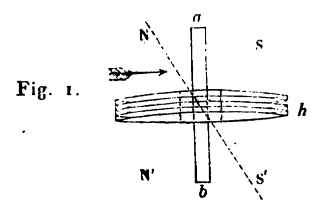


Fig. 1.

1 centimètre de côté, est suspendu dans l'axe d'une hélice *h*, de manière à pouvoir librement osciller de part et d'autre de la position indiquée sur la figure. On fait passer dans l'hélice un courant énergique dirigé dans la partie supérieure des spires, comme l'indique la flèche, et l'on approche successivement des deux extrémités du barreau de bismuth l'un et l'autre pôle d'un barreau aimanté. On reconnaît ainsi que l'extrémité *a* est attirée par le pôle austral d'un aimant et repoussée par le pôle boréal; l'inverse a lieu pour l'extrémité *b*. Si l'on place en N et S ou en N′ et en S′ les pôles contraires de deux aimants égaux, les déviations du barreau de bismuth sont plus grandes que dans le cas où l'on ne fait usage que d'un seul pôle. Si au contraire on place en N et en S des pôles semblables, les actions de ces pôles se détruisent. Les deux extrémités du barreau aimanté ont par conséquent des propriétés exactement contraires à celles que présenteraient dans les mêmes circonstances les deux extrémités d'un barreau de fer doux. Il est donc permis de les considérer comme deux pôles et d'admettre qu'il se développe dans les corps diamagnétiques une polarité inverse de celle des corps magnétiques. Lorsque ces corps occupent l'axe d'une puissante hélice magnétisante, leur pôle austral est *à droite* et leur pôle boréal *à gauche* du courant; en présence d'un aimant, chaque extrémité d'un barreau aimanté est un pôle *de même espèce* que le pôle le plus voisin de l'aimant.

L'expérience suivante conduit d'une autre manière à la

même conclusion. On munit le pôle d'un aimant d'une armature de grandes dimensions, de façon que l'espace voisin de cette armature soit à peu près *un champ magnétique d'égale intensité*. A une petite distance on dispose un petit levier horizontal, mobile autour d'un axe *g*, *fig.* 2, et por-

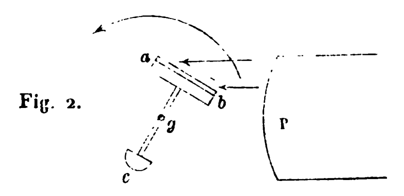


Fig. 2.

tant à son extrémité un barreau de bismuth *ab*. Il est clair que si l'action du pôle P sur le barreau de bismuth est une action *purement répulsive*, le barreau devra s'éloigner du pôle suivant la direction indiquée sur la figure. Si, au contraire, l'action est polaire, l'extrémité *b* sera repoussée et l'extrémité *a* sera attirée, et il résultera évidemment de la combinaison de ces deux forces un mouvement du levier qui rapprochera le barreau *ab* du pôle P et l'amènera dans une position perpendiculaire aux lignes des forces magnétiques (1). Cette expérience est exactement l'inverse de celle qu'on peut faire en soumettant à l'action de la terre une aiguille aimantée placée à l'extrémité d'un levier horizontal; le levier se déplace jusqu'à ce que l'aiguille soit parallèle au méridien magnétique, et dans ce déplacement le pôle austral de l'aiguille semble s'éloigner du pôle boréal de la terre.

---

(1) Il est essentiel pour cette expérience que le bismuth ne soit pas uniformément cristallisé dans toute sa masse.

JOURS DU MOIS.	9 HEURES DU MAT. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	MIDI. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	3 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	6 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	9 HEURES DU SOIR. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	MINUIT. Temps vrai. Barom. à 0°.	Thermom. extér. fixe et corr.	Thermom. tournant.	THERMOM. Maxima.	THERMOM. Minima.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS A MIDI.
1	756,92	4,6	5,0	755,95	7,6	8,0	754,54	11,4	11,5	754,02	13,0	12,5	753,79	10,6	11,0	753,62	9,6	9,6	15,3	3,5	Couvert; nimbus... ...	N.E. faible.
2	754,13	10,4	11,0	753,77	13,5	14,0	751,95	14,9	15,0	750,89	14,5	14,5	750,88	12,4	13,0	750,47	11,2	11,8	16,3	7,7	Nuages; larges éclairc.	N.E. as. fort
3	748,03	16,3	15,5	746,98	18,7	17,8	745,58	17,2	17,3	744,64	16,0	16,0	744,84	12,9	13,0	743,78	10,8	11,0	19,8	8,2	Beau; nuages....	E. ass. fort
4	743,52	10,2	*10,0	744,91	10,2	10,5	746,41	8,4	9,0	747,49	7,2	7,3	748,21	6,0	6,4	748,64	5,5	5,9	15,4	9,3	Couvert...	N.N.O. fort
5	749,82	5,2	5,2	750,63	7,0	7,4	751,26	8,1	8,0	752,56	8,7	8,8	754,86	7,6	8,0	755,86	6,0	6,3	12,0	5,1	Couvert................	N.N.O. fort
6	759,60	8,6	9,3	759,35	12,8	13,0	759,38	13,6	18,8	759,85	12,5	12,5	760,29	10,5	10,6	760,45	9,6	9,8	13,9	2,0	Beau; cumulus.........	N. O. faible
7	760,41	11,7	11,5	759,64	13,0	12,5	758,40	13,7	13,6	757,31	12,3	12,3	756,38	11,2	11,3	754,95	9,2	9,4	13,7	7,6	Couvert...........	O. faible.
8	752,25	11,1	*11,0	753,16	9,9	10,2	753,75	10,8	10,7	754,88	9,8	9,8	756,62	7,0	6,8	757,20	4,5	4,7	13,1	8,5	Couvert................	S.O. as. fort
9	759,09	10,5	9,5	758,51	12,5	12,4	757,30	13,9	13,5	756,26	12,7	12,7	755,84	11,1	11,5	753,29	10,1	10,9	15,0	4,2	Beau; nuages et vap..	O. ass. fort.
10	750,01	12,7	12,6	750,49	11,8	*11,0	749,90	15,9	15,7	750,06	14,1	14,0	749,31	11,7	12,1	747,83	10,2	*9,8	16,3	8,8	Couvert; pluie.........	O. tr.-fort.
11	745,44	10,8	10,8	745,96	12,6	*12,5	745,89	12,2	*11,5	745,59	11,1	10,8	745,31	8,1	*8,0	745,88	7,8	*7,6	15,6	7,8	Couv.; qq. gout. de pl.	S.O. tr.-fort
12	751,03	7,7	8,0	752,74	9,2	8,5	753,38	10,4	10,4	754,15	9,1	9,0	755,25	6,1	6,3	755,37	3,7	4,1	10,8	5,7	Couvert id. id..	O. ass. fort
13	751,77	8,5	8,9	748,19	11,0	11,8	744,79	9,3	*9,4	741,49	8,3	*8,4	741,21	7,0	7,3	741,13	6,8	*7,0	11,7	2,4	Couvert..........	S.S.E. ass. f.
14	744,55	8,4	*7,4	745,89	8,6	*8,0	747,32	8,8	8,6	747,76	7,6	7,7	748,35	6,3	*6,4	747,56	6,1	6,2	9,8	6,4	Couvert; pluie fine....	O. ass. fort.
15	744,57	6,7	*6,7	743,82	8,7	8,7	743,28	9,8	9,6	743,35	9,8	9,8	744,21	7,7	7,8	744,42	7,0	7,0	10,7	5,4	Couvert......	N.O. faible
16	746,79	8,4	8,7	747,53	10,1	*9,6	748,85	9,5	*8,5	749,65	10,7	10,8	751,80	8,4	8,6	753,21	6,4	6,5	10,8	6,3	Couv.; qq gout. de pl.	N. O. as.-f.
17	755,90	10,2	10,5	756,27	10,8	11,2	[1]757,05	12,2	12,0	[2]757,64	11,3	11,3	758,81	8,3	8,7	759,77	5,6	6,2	12,2	3,5	Couv.; qq. éclaircies..	N. O. faible
18	761,57	12,7	12,0	761,52	14,6	13,5	761,16	14,8	14,2	760,93	13,9	13,5	761,32	8,9	9,5	761,32	7,8	8,0	16,3	3,9	Beau; nuages..	O. faible
19	760,09	15,3	15,5	757,91	16,0	15,4	757,31	17,1	17,0	756,17	15,9	15,7	755,54	13,5	13,3	754,09	11,6	11,5	18,1	4,4	Beau; quelques nuag..	S. E. faible
20	752,10	15,2	15,9	751,55	17,7	17,8	750,60	19,4	18,4	750,04	15,8	15,2	750,85	11,7	*12,0	750,02	12,1	12,5	19,7	8,9	Couv.; qq. éclaircies..	S.E. faible.
21	750,49	13,6	13,7	750,20	15,3	15,5	750,24	15,2	15,5	750,83	12,9	*13,5	751,48	12,0	*11,4	751,30	11,0	*10,5	16,5	10,7	Couvert................	N.E. as. fort
22	751,75	10,3	*9,8	752,16	11,2	*10,7	752,75	11,6	*11,0	753,88	10,6	10,1	755,61	9,0	*9,2	755,69	9,3	9,3	14,4	8,9	Couvert; pluie.........	N. O. faib.
23	756,19	12,0	11,5	755,77	14,5	14,4	754,79	15,6	10,4	754,41	12,6	12,5	754,50	11,3	11,9	754,20	10,6	11,0	16,7	8,7	Couvert........... ...	S.O. faible
24	754,18	15,7	16,0	753,33	18,5	19,0	752,82	19,5	19,5	752,60	17,8	17,5	753,56	15,4	16,0	753,91	14,5	14,9	19,8	7,7	Voilé..................	S.S.E. faib.
25	753,33	19,9	19,6	753,29	21,3	21,4	752,87	23,3	24,0	752,83	23,7	23,9	753,78	19,2	20,1	753,58	16,4	16,0	23,6	13,5	Couv.; qq. éclaircies..	S. E. ass. f.
26	753,16	21,9	22,4	751,96	24,6	25,0	750,87	25,6	25,5	749,91	24,9	24,7	749,81	20,6	21,2	749,26	18,5	18,5	30,0	13,7	Beau; nuageux........	S. E. ass. f.
27	749,41	21,5	21,0	748,91	24,7	23,0	748,48	22,5	21,5	749,81	15,3	14,3	751,71	12,7	*13,0	752,30	11,4	11,4	26,9	14,5	Couvert; éclaircies....	S. E faible.
28	753,73	14,8	14,5	753,74	17,2	16,1	753,18	18,7	17,6	752,80	17,7	17,5	753,64	14,4	14,6	753,50	11,9	11,7	19,6	12,6	Couvert.	O. faible.
29	753,17	10,7	10,7	753,13	10,8	10,5	752,14	15,6	15,0	751,65	12,8	13,0	752,40	9,3	9,7	752,62	8,0	8,3	16,1	8,3	Couvert....	N.O. faible.
30	752,55	9,5	10,0	751,95	11,6	11,7	751,09	12,4	12,5	749,98	10,4	*10,4	749,27	8,5	8,7	746,99	7,8	*7,5	12,7	6,9	Couvert.......	N.O. as. fort
31	741,80	10,8	*11,0	742,13	13,6	*13,0	744,54	13,1	*13,5	747,35	11,9	12 3	749,81	10,7	11,0	751,29	9,7	9,5	15,3	7,1	Couvert; pluie abond..	S.S.E as. f.

(1) Cette observation a été faite à 4 h 30 m. — (2) Observation faite à 6 h. 15 m.

Quantité de pluie en millimètres tombée pendant le mois : Cour, 24^{mm},23; terrasse, 18^{mm},58.

NOTA. Les astérisques placés dans la colonne du thermomètre tournant indiquent que ce thermomètre, qui n'est, jusqu'à nouvel ordre, qu'un thermomètre d'essai, était mouillé par la pluie.

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XLIV. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

Pl. I. — Recherches sur les effets électriques produits au contact des solides et des liquides en mouvement.—Nouvelles recherches sur la mine de platine.

Pl. II. — Recherches sur les forces électromotrices et sur une nouvelle méthode propre à les déterminer.

ERRATA.

Tome XLI. — Page 391, ligne 6, *au lieu de* $0^m,3$ *lisez* $0^m,13$.

Tome XLIV. — Page 189, ligne 11 en remontant, *au lieu de* $^1/_{10}$ de seconde, *lisez* dix secondes.

FIN DE LA TABLE DU TOME QUARANTE-QUATRIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

Pl. I.

mouvement

Platine.

C

O

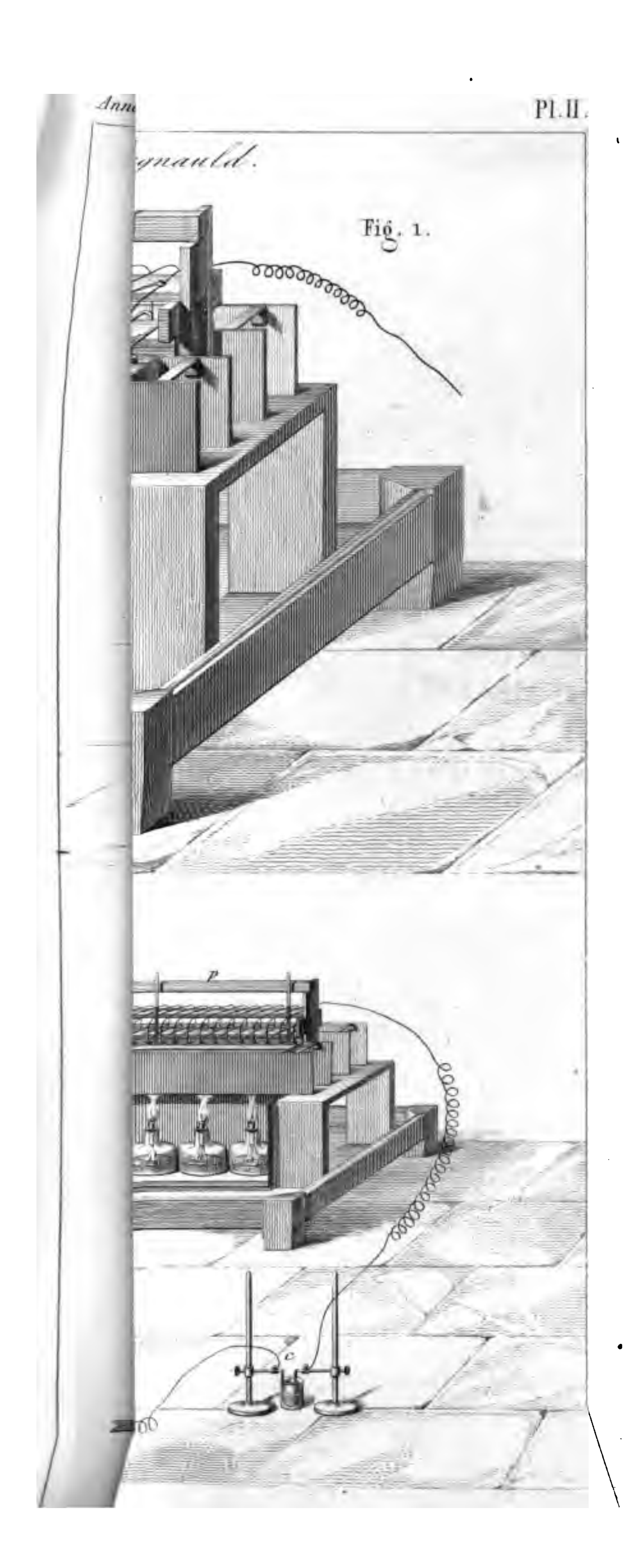
B

A

N. Reimon

Dulos sc.


NEW YORK
LIBRARY
LENOX AND
FOUNDATIONS


Ann
Pl.II.
gnauld.
Fig. 1.
p
c

